

日 本 国 特 許 庁  
JAPAN PATENT OFFICE

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出 願 年 月 日            2 0 0 3 年   6 月 1 2 日  
Date of Application:

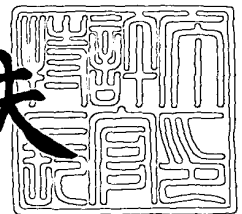
出 願 番 号            特 願 2 0 0 3 - 1 6 7 8 9 0  
Application Number:  
[ST. 10/C]:            [ J P 2 0 0 3 - 1 6 7 8 9 0 ]

出      願      人            富士写真フイルム株式会社  
Applicant(s):

2 0 0 3 年   8 月   4 日

特許庁長官  
Commissioner,  
Japan Patent Office

今 井 康 夫



出証番号   出証特 2 0 0 3 - 3 0 6 2 2 3 1

【書類名】 特許願

【整理番号】 FF838100

【提出日】 平成15年 6月12日

【あて先】 特許庁長官 殿

【国際特許分類】 B41N 3/03  
B41N 1/08

【発明の名称】 平版印刷版用支持体および平版印刷版原版

【請求項の数】 4

【発明者】

【住所又は居所】 静岡県榛原郡吉田町川尻 4 0 0 0 番地 富士写真フイルム株式会社内

【氏名】 澤田 宏和

【発明者】

【住所又は居所】 静岡県榛原郡吉田町川尻 4 0 0 0 番地 富士写真フイルム株式会社内

【氏名】 上杉 彰男

【特許出願人】

【識別番号】 000005201

【氏名又は名称】 富士写真フイルム株式会社

【代理人】

【識別番号】 100080159

【弁理士】

【氏名又は名称】 渡辺 望稔

【電話番号】 3864-4498

【選任した代理人】

【識別番号】 100090217

【弁理士】

【氏名又は名称】 三和 晴子

【電話番号】 3864-4498

【選任した代理人】

【識別番号】 100112645

【弁理士】

【氏名又は名称】 福島 弘薫

【電話番号】 3864-4498

【先の出願に基づく優先権主張】

【出願番号】 特願2002-261763

【出願日】 平成14年 9月 6日

【手数料の表示】

【予納台帳番号】 006910

【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

【物件名】 図面 1

【物件名】 要約書 1

【包括委任状番号】 0105042

【プルーフの要否】 要

【書類名】 明細書

【発明の名称】 平版印刷版用支持体および平版印刷版原版

【特許請求の範囲】

【請求項 1】

原子間力顕微鏡を用いて、表面の  $50\mu\text{m}$  を  $512 \times 512$  点測定して得られる 3 次元データから近似三点法により求められる実面積  $S_x^{50}$  と、幾何学的測定面積  $S_0^{50}$  とから、下記式 (1) により求められる表面積比  $\Delta S^{50}$  が  $30 \sim 60\%$  であり、かつ、前記 3 次元データから波長  $0.2\mu\text{m}$  以上  $2\mu\text{m}$  以下の成分を抽出して得られるデータにおける傾斜度  $45^\circ$  以上の部分の面積率である急峻度  $a_{45}^{50(0.2-2)}$  が  $5 \sim 40\%$  である平版印刷版用支持体。

$$\Delta S^{50} = (S_x^{50} - S_0^{50}) / S_0^{50} \times 100 (\%) \quad (1)$$

【請求項 2】

原子間力顕微鏡を用いて、表面の  $5\mu\text{m}$  を  $512 \times 512$  点測定して得られる 3 次元データから波長  $0.02\mu\text{m}$  以上  $0.2\mu\text{m}$  以下の成分を抽出して得られるデータから近似三点法により求められる実面積  $S_x^{5(0.02-0.2)}$  と、幾何学的測定面積  $S_0^5$  とから、下記式 (2) により求められる表面積比  $\Delta S^{5(0.02-0.2)}$  が  $30 \sim 60\%$  であり、かつ、前記 3 次元データから波長  $0.02\mu\text{m}$  以上  $0.2\mu\text{m}$  以下の成分を抽出して得られるデータにおける傾斜度  $45^\circ$  以上の部分の面積率である急峻度  $a_{45}^{5(0.02-0.2)}$  が  $10 \sim 40\%$  である請求項 1 に記載の平版印刷版用支持体。

$$\Delta S^{5(0.02-0.2)} = (S_x^{5(0.02-0.2)} - S_0^5) / S_0^5 \times 100 (\%) \quad (2)$$

【請求項 3】

表面に存在する深さ  $4\mu\text{m}$  以上の局所的深部の個数が、 $400\mu\text{m} \times 400\mu\text{m}$  あたり 6 個以下である請求項 1 または 2 に記載の平版印刷版用支持体。

【請求項 4】

請求項 1 ～ 3 のいずれかに記載の平版印刷版用支持体上に画像記録層を設けた平版印刷版原版。

【発明の詳細な説明】

**【0 0 0 1】****【発明の属する技術分野】**

本発明は、平版印刷版用支持体および平版印刷版原版に関する。

詳しくは、本発明は、耐汚れ性に優れ、特に、湿し水の量を絞ったときに非画像部の汚れ（地汚れ）が発生しにくく、画像部における画像記録層と支持体との密着が強固であり耐刷性に優れ、かつ、ベタ部（ベタ画像部）の着肉不良が発生しにくい平版印刷版とすることができる平版印刷版用支持体および平版印刷版原版に関する。

また、本発明は、上述した特性に加えて、クリーナで拭かれても耐刷性が劣化しない性質（クリーナ耐刷性）に優れる平版印刷版とすることができる平版印刷版用支持体、および平版印刷版原版に関する。

更に、本発明は、上述した特性に加えて、局所的に点状の残膜（ポツ状残膜）が発生しにくく、特に、レーザ直描型の画像記録層を設けた場合に、ポツ状残膜の発生防止効果に優れる平版印刷版とすることができる平版印刷版用支持体および平版印刷版原版に関する。

**【0 0 0 2】****【従来の技術】**

平版印刷法は水と油が本質的に混じり合わないことを利用した印刷方式であり、これに使用される平版印刷版の印刷版面には、水を受容して油性インキを反撥する領域（以下、この領域を「非画像部」という。）と、水を反撥して油性インキを受容する領域（以下、この領域を「画像部」という。）とが形成される。

**【0 0 0 3】**

平版印刷版に用いられる平版印刷版用アルミニウム支持体（以下、単に「平版印刷版用支持体」という。）は、その表面が非画像部を担うように使用されるため、親水性および保水性が優れていること、更にはその上に設けられる画像記録層との密着性が優れていること等の相反する種々の性能が要求される。

支持体の親水性が低すぎると、印刷時に非画像部にインキが付着するようになり、ブランケット胴の汚れ、ひいてはいわゆる地汚れが発生する。また、支持体の保水性が低すぎると、印刷時に湿し水を多くしないとシャドー部のつまりが発

生する。よって、いわゆる水幅が狭くなる。

【0 0 0 4】

一方、非画像部においては、汚れにくさを維持するため、不要なインキが付着しないように、表面の凹凸形状がなだらかである方が好ましいが、表面の凹凸形状をなだらかにすると、画像記録層と支持体との密着性が低下し、耐刷性が低下する。即ち、耐汚れ性と耐刷性とは、トレードオフの関係にある。

【0 0 0 5】

これらの性能の良好な平版印刷版用支持体を得るためには、アルミニウム板の表面を砂目立て（粗面化处理）して凹凸を付与するのが一般的である。この凹凸については下記に示すように、様々な形状が提案されている。

例えば、中波と小波の開口径を規定した大波、中波および小波を有する 3 重構造（特許文献 1 参照。）、大小の 2 重構造において小波の径を規定する構造（特許文献 2 および 3 参照。）、大小の 2 重の凹部（ピット）に加えて更に微小な突起を付与する技術（特許文献 4 参照。）、開口径を規定した 2 重構造（特許文献 5 参照。）、表面の滑らかさを示す因子  $a_{30}$  を規定した 2 重構造（特許文献 6 参照。）、複数の電気化学的粗面化处理（以下「電解粗面化处理」ともいう。）に際して重畳されるピット径の比を規定した構造（特許文献 7 参照。）が提案されている。

【0 0 0 6】

この砂目立てには、ボールグレインング、ブラシグレインング、ワイヤーグレインング、ブラストグレインング等の機械的粗面化方法、塩酸および／または硝酸を含む電解液中でアルミニウム板を電解エッチングする電解粗面化方法、および、機械的粗面化方法と電解粗面化方法を組み合わせた複合粗面化方法（特許文献 8 参照。）等が用いられている。

【0 0 0 7】

【特許文献 1】

特開平 8 - 3 0 0 8 4 4 号公報

【特許文献 2】

特開平 1 1 - 9 9 7 5 8 号公報

**【特許文献 3】**

特開平 11-208138 号公報

**【特許文献 4】**

特開平 11-167207 号公報

**【特許文献 5】**

特許第 2023476 号明細書

**【特許文献 6】**

特開平 8-300843 号公報

**【特許文献 7】**

特開平 10-35133 号公報

**【特許文献 8】**

米国特許第 4, 476, 006 号明細書

**【0008】****【発明が解決しようとする課題】**

また、被印刷体として、白色度を増すために表面に塗工成分を塗布された再生紙（以下「塗工再生紙」という。）を用いる場合、ベタ部において、インキの着肉不良が生じることがあり、問題となっている。

しかしながら、親水性および保水性が優れていて耐汚れ性に優れ、画像記録層との密着性が優れていて耐刷性に優れ、かつ、塗工再生紙を用いて印刷した場合にベタ部の着肉不良が発生しないという平版印刷版用支持体は、実現されていなかった。

したがって、本発明は、平版印刷版としたときに、耐刷性および耐汚れ性が優れたものとなり、かつ、塗工再生紙を用いた場合のベタ部の着肉不良が発生しにくい平版印刷版原版およびそれに用いられる平版印刷版用支持体を提供することを目的とする。

**【0009】****【課題を解決するための手段】**

本発明者は、上記課題を解決すべく、平版印刷版用支持体の表面形状について鋭意検討した結果、原子間力顕微鏡を用いて求められる表面形状を表す種々のフ

ァクターを特定の範囲とした場合に、耐刷性および耐汚れ性が優れたものとなり、かつ、塗工再生紙を用いた場合のベタ部の着肉不良が発生しにくくなることを見出し、本発明を完成させた。

#### 【0010】

即ち、本発明は、原子間力顕微鏡を用いて、表面の  $50\mu\text{m}$ □を  $512 \times 512$  点測定して得られる 3 次元データから近似三点法により求められる実面積  $S_x^{50}$  と、幾何学的測定面積  $S_0^{50}$  とから、下記式 (1) により求められる表面積比  $\Delta S^{50}$  が  $30 \sim 60\%$  であり、かつ、前記 3 次元データから波長  $0.2\mu\text{m}$  以上  $2\mu\text{m}$  以下の成分を抽出して得られるデータにおける傾斜度  $45^\circ$  以上の部分の面積率である急峻度  $a_{45}^{50(0.2-2)}$  が  $5 \sim 40\%$  である平版印刷版用支持体を提供する。

#### 【0011】

$$\Delta S^{50} = (S_x^{50} - S_0^{50}) / S_0^{50} \times 100 (\%) \quad (1)$$

#### 【0012】

ところで、印刷の途中において、版面をクリーナと称する薬品を用いて清掃する作業を行う場合があるが、このクリーナは、非画像部の表面に付着した不要なインキを除去すると同時に、画像記録層と支持体との間に浸透し、これらの密着性を低下させ、耐刷性が劣化するという不具合をもたらすことがある。したがって、クリーナで拭かれても耐刷性が劣化しない性質（クリーナ耐刷性）は、平版印刷版にとって重要な特性である。

#### 【0013】

本発明者は、上記課題を解決すべく、平版印刷版用支持体の表面形状について鋭意検討した結果、上記とは別の原子間力顕微鏡を用いて求められる表面形状を表す種々のファクターを特定の範囲とした場合に、クリーナ耐刷性にも優れたものとなることを見出した。

#### 【0014】

即ち、原子間力顕微鏡を用いて、表面の  $5\mu\text{m}$ □を  $512 \times 512$  点測定して得られる 3 次元データから波長  $0.02\mu\text{m}$  以上  $0.2\mu\text{m}$  以下の成分を抽出して得られるデータから近似三点法により求められる実面積  $S_x^{5(0.02-0.2)}$  と、



幾何学的測定面積  $S_0^{50}$  とから、下記式 (2) により求められる表面積比  $\Delta S^{50}(0.02-0.2)$  が 30～60% であり、かつ、前記 3 次元データから波長 0.02  $\mu\text{m}$  以上 0.2  $\mu\text{m}$  以下の成分を抽出して得られるデータにおける傾斜度 45° 以上の部分の面積率である急峻度  $a_{45}^{50}(0.02-0.2)$  が 10～40% であるのが好ましい。

【0015】

$$\Delta S^{50}(0.02-0.2) = (S_x^{50}(0.02-0.2) - S_0^{50}) / S_0^{50} \times 100 (\%) \quad (2)$$

【0016】

また、一般に、保水性を向上させるには、表面粗さを大きくすることが有効であるが、表面粗さを大きくすると、局所的に深い凹部が生じやすくなる。深い凹部は、露光不良および現像不良の原因となり、ポツ状残膜が生じやすくなる。即ち、保水性の向上とポツ状残膜の向上とは、相反する。

【0017】

本発明者は、表面に存在する特定の深さ以上の局所的深部の個数が、特定の数値以下であると、ポツ状残膜の発生が極めて抑制されることを見出した。

【0018】

即ち、表面に存在する深さ 4  $\mu\text{m}$  以上の局所的深部の個数が、400  $\mu\text{m} \times 400 \mu\text{m}$  あたり 6 個以下であるのが好ましい。

【0019】

また、本発明は、上記平版印刷版用支持体上に画像記録層を設けた平版印刷版原版を提供する。

【0020】

【発明の実施の形態】

本発明の平版印刷版用支持体は、原子間力顕微鏡を用いて、表面の 50  $\mu\text{m} \square$  を 512  $\times$  512 点測定して得られる 3 次元データから近似三点法により求められる実面積  $S_x^{50}$  と、幾何学的測定面積  $S_0^{50}$  とから、下記式 (1) により求められる表面積比  $\Delta S^{50}$  が 30～60% であり、かつ、前記 3 次元データから波長 0.02  $\mu\text{m}$  以上 2  $\mu\text{m}$  以下の成分を抽出して得られるデータにおける傾斜度 45

° 以上の部分の面積率である急峻度  $a_{45}^{50(0.2-2)}$  が 5 ~ 4 0 % であることを特徴とする。

【 0 0 2 1 】

$$\Delta S^{50} = (S_x^{50} - S_0^{50}) / S_0^{50} \times 100 (\%) \quad (1)$$

【 0 0 2 2 】

$\Delta S^{50}$  は、幾何学的測定面積  $S_0^{50}$  に対する粗面化処理による実面積  $S_x^{50}$  の増加の程度を示すファクターである。 $\Delta S^{50}$  が大きくなると、画像記録層との接触面積が大きくなり、結果として耐刷性を向上させることができる。ここでは、表面の  $50 \mu m \square$  を  $512 \times 512$  点測定して得られる 3 次元データから波長成分の抽出を行わずに求められる表面積比  $\Delta S^{50}$ 、即ち、波長の長い成分をも含む表面積比を大きくすることで、画像記録層と支持体との接触面積を大きくさせ、耐刷性を向上させる。 $\Delta S^{50}$  を大きくするためには、例えば、塩酸を主体とする電解液を用いた電解粗面化処理においてアノード反応にあずかる電気量の総和を  $300 C / dm^2$  以上の電気量で電気化学的粗面化を行う方法、ブラシロールと研磨剤を用いる機械的粗面化処理において 3 本以上のブラシロールを用いる方法等を用いることができる。

本発明においては、 $\Delta S^{50}$  は 3 0 % 以上であり、3 5 % 以上であるのが好ましく、4 0 % 以上であるのがより好ましい。 $\Delta S^{50}$  は大きすぎると汚れにくさが低下するため、6 0 % 以下であるのが好ましい。

【 0 0 2 3 】

$a_{45}^{50(0.2-2)}$  は、支持体表面の微細な形状のとり具合を表すファクターである。具体的には、支持体表面の凹凸の中で、 $45^\circ$  以上の大きさの傾斜を有する面積の実面積  $S_x^{50}$  に対する割合を表す。本発明者は、種々検討した結果、波長  $0.2 \mu m$  以上  $2 \mu m$  以下の成分における上記急峻度の部分が非画像部において、印刷時にインキが引っかかる基点となりやすく、地汚れの原因となることを見出した。即ち、波長  $0.2 \mu m$  以上  $2 \mu m$  以下の成分に関し、 $a_{45}^{50(0.2-2)}$  を小さくすることで、耐汚れ性を優れたものとするところを見出した。

【 0 0 2 4 】

また、本発明者は、塗工再生紙を用いた場合のベタ部の着肉不良について、鋭意検討した結果、支持体の急峻な部分に、紙から湿し水を介して供給される塗工成分が引かかる基点となりやすく、これによりブランケット上にインキカスが堆積し、特にベタ部の近傍で堆積物が物理的な障害となり、ブランケットから紙へのインキの転写が不十分になることを見出した。更に、本発明者は、種々検討した結果、波長  $0.2 \mu\text{m}$  以上  $2 \mu\text{m}$  以下の成分に関し、 $a_{4550}(0.2-2)$  を小さくすることで、塗工再生紙を用いた場合のベタ部の着肉不良を抑制することができることを見出した。

#### 【0025】

本発明においては、 $a_{4550}(0.2-2)$  は 40% 以下であり、30% 以下であるのが好ましく、20% 以下であるのがより好ましい。 $a_{4550}(0.2-2)$  は小さすぎると耐刷性が低下する場合があるため、5% 以上であるのが好ましい。

#### 【0026】

また、本発明においては、原子間力顕微鏡を用いて、表面の  $5 \mu\text{m}$ □を  $512 \times 512$  点測定して得られる 3 次元データから波長  $0.02 \mu\text{m}$  以上  $0.2 \mu\text{m}$  以下の成分を抽出して得られるデータから近似三点法により求められる実面積  $S_x^{5(0.02-0.2)}$  と、幾何学的測定面積  $S_0^5$  とから、下記式 (2) により求められる表面積比  $\Delta S^{5(0.02-0.2)}$  が 30~60% であり、かつ、前記 3 次元データから波長  $0.02 \mu\text{m}$  以上  $0.2 \mu\text{m}$  以下の成分を抽出して得られるデータにおける傾斜度  $45^\circ$  以上の部分の面積率である急峻度  $a_{455}(0.02-0.2)$  が 10~40% であるのが好ましい。

#### 【0027】

$$\Delta S^{5(0.02-0.2)} = (S_x^{5(0.02-0.2)} - S_0^5) / S_0^5 \times 100 (\%) \quad (2)$$

#### 【0028】

$\Delta S^{5(0.02-0.2)}$  は、幾何学的測定面積  $S_0^5$  に対する粗面化処理による実面積  $S_x^{5(0.02-0.2)}$  の増加の程度を示すファクターである。 $\Delta S^{5(0.02-0.2)}$  が大きくなると、画像記録層との接触面積が大きくなり、結果として耐刷性を向上させることができる。ここでは、表面の  $5 \mu\text{m}$ □を  $512 \times 512$  点測定して得ら

れる 3 次元データから波長  $0.02\ \mu\text{m}$  以上  $0.2\ \mu\text{m}$  以下の成分を抽出して得られるデータにおける表面積比  $\Delta S^5(0.02-0.2)$ 、即ち、波長の短い成分の寄与する表面積比を大きくすることで、画像記録層と支持体との接触面積を大きくさせ、耐刷性を向上させるとともに、画像記録層と支持体との間へのクリーナの浸透を大幅に抑制し、クリーナ耐刷性を向上させることができる。 $\Delta S^5(0.02-0.2)$  を大きくするためには、例えば、塩酸電解液中で、アノード反応にあずかる電量の総和が  $10 \sim 100\ \text{C}/\text{dm}^2$  となるように交流電解粗面化処理を行う方法、硝酸電解液中で交流電解粗面化処理を行った後、アルカリ溶液でアルミニウムを微量（例えば、 $0.1 \sim 0.3\ \text{g}/\text{m}^2$ ）溶解させる方法等を用いることができる。

本発明においては、 $\Delta S^5(0.02-0.2)$  は 30% 以上であるのが好ましく、40% 以上であるのがより好ましく、50% 以上であるのが更に好ましい。 $\Delta S^5(0.02-0.2)$  は、大きすぎると現像不良を起こす原因になる場合があるため、60% 以下であるのが好ましい。

#### 【0029】

$a_{45}^5(0.02-0.2)$  は、支持体表面の微細な形状のとり具合を表すファクターである。具体的には、支持体表面の凹凸の中で、 $45^\circ$  以上の大きさの傾斜を有する面積の実面積  $S_x^5(0.02-0.2)$  に対する割合を表す。本発明者は、種々検討した結果、波長  $0.02\ \mu\text{m}$  以上  $2\ \mu\text{m}$  以下の成分における上記急峻度の部分が大きすぎるとインキの絡みにくさが低下することを見出した。即ち、波長  $0.02\ \mu\text{m}$  以上  $0.2\ \mu\text{m}$  以下の成分に関し、 $a_{45}^5(0.02-0.2)$  を小さくすることで、インキの絡みにくさを向上させることができることを見出した。

#### 【0030】

本発明においては、 $a_{45}^5(0.02-0.2)$  は 40% 以下であるのが好ましく、30% 以下であるのがより好ましく、20% 以下であるのが更に好ましい。 $a_{45}^5(0.02-0.2)$  は小さすぎると耐刷性が低下する場合があるため、10% 以上であるのが好ましい。

#### 【0031】

更に、本発明においては、表面に存在する深さ  $4\ \mu\text{m}$  以上の局所的深部の個数

が、 $400\mu\text{m}\times 400\mu\text{m}$ あたり6個以下であるのが好ましく、4個以下であるのがより好ましい。これにより、露光および現像の条件を厳しくしてもポツ状残膜が発生しなくなる。

#### 【0032】

本発明者は、後述する粗面化処理により深さ $4\mu\text{m}$ 以上の凹部が生成する原因について鋭意研究した結果、原因を以下のように推定した。

第一に、機械的粗面化処理を含む粗面化処理を施す場合においては、機械的粗面化処理に用いられる研磨剤の粒子の稜部分がアルミニウム板の表面に深く突き刺さって凹部が形成されること。

第二に、電解粗面化処理を含む粗面化処理を施す場合においては、電解粗面化処理時に電流が特定の箇所集中してしまうこと。

#### 【0033】

本発明者は、このように原因を推定し、更に、鋭意研究した結果、以下のような手段により、粗面化処理により生成する深さ $4\mu\text{m}$ 以上の凹部を表面の $400\mu\text{m}\times 400\mu\text{m}$ あたり6個以下にすることができることを見出した。

即ち、第一の原因である機械的粗面化処理に用いられる研磨剤の粒子が突き刺さることに対しては、下記(i)～(v)の手段を見出した。

(i) 粒子径の小さい研磨剤を用いる。

例えば、沈降分離を行って、粒子径の大きいものを除去し、小さいもののみを用いたり、再粉碎により研磨剤の粒子同士を接触させて磨耗させたりすることにより、研磨剤の粒子径を小さくすることができる。

(ii) 尖りが少ない粒子の研磨剤を用いる。

機械的粗面化処理に通常用いられるパミストン（以下「パミス」ともいう。）は、火山灰を粉碎して得られるものであり、粒子は割れたガラスのような板片状で稜部分が尖っている。これに対し、ケイ砂は12面体や24面体に近い形状であり、尖りが少ない。

#### 【0034】

(iii) 機械的粗面化処理に用いられるブラシ毛を柔らかいものにする。

例えば、毛径の細いブラシを用いたり、柔らかい材質のブラシを用いたりする

ことにより、ブラシ毛を柔らかくすることができる。

(i v) 機械的粗面化処理に用いられるブラシの回転数を低くする。

スラリー液中に含有される研磨剤粒子に適度に「逃げ」の時間を与えることにより、突き刺されが抑制される。

(v) 機械的粗面化処理に用いられるブラシの押し圧（負荷）を低くする。

#### 【0035】

また、第二の原因である電解粗面化処理時に電流が特定の箇所に集中してしまうことに対しては、下記 (v i) ~ (v i i i) の手段を見出した。

(v i) 電解粗面化処理において硝酸を主体とする電解液を用いる場合には、電解が均一に起こりやすくなるように、アルミニウム板の合金成分中の Cu 量を低くする。

電解粗面化処理においては、通常、酸性の電解液中で交流電流を通電することで、アルミニウムの溶解反応（ピッチング反応）と、溶解して生じた成分が溶解反応部に再付着するスマット付着反応とが、交流のサイクルに従って交互に起こる。ここで、硝酸電解液を用いる場合には、アルミニウム板に含有される合金成分の種類や量の影響を非常に受けやすく、特に Cu の影響が大きい。これは Cu の存在により、電解粗面化処理時の表面抵抗が高くなるためと考えられる。そのため、合金成分中の Cu 量を 0.002 質量%以下とすることにより、電解粗面化処理時の表面抵抗が小さくなるため、電流集中が抑制され、粗大なピットを形成することなく、均一なピットを全面に形成させることができる。

#### 【0036】

(v i i) 電解粗面化処理において硝酸を主体とする電解液を用いる場合には、電解粗面化処理を行う前にプレ電解を行うことができる。

プレ電解では、ピット形成の起点を均一に形成させることができる。これにより、その後の電解粗面化処理において、粗大なピットを形成することなく、均一なピットを全面に形成させることができる。

(v i i i) 電解粗面化処理において塩酸を主体とする電解液を用いる場合には、電解液中に酢酸または硫酸を含有させる。

塩酸電解においても電流集中によって粗大なピットが形成されることがあるが

、酢酸または硫酸を含有する塩酸電解液を用いると、粗大なピットを形成することなく、均一なピットを全面に形成させることができる。

#### 【0037】

本発明の平版印刷版用支持体において、 $\Delta S^{50}$ 、 $a_{4550}(0.2-2)$ 、 $\Delta S^{5(0.02-0.2)}$  および  $a_{455}(0.02-0.2)$  を求める方法は、以下の通りである。

#### 【0038】

##### (1) 原子間力顕微鏡による表面形状の測定

本発明においては、 $\Delta S^{50}$ 、 $a_{4550}(0.2-2)$ 、 $\Delta S^{5(0.02-0.2)}$  および  $a_{455}(0.02-0.2)$  を求めるために、原子間力顕微鏡 (Atomic Force Microscope: AFM) により表面形状を測定し、3次元データを求める。

測定は、例えば、以下の条件で行うことができる。即ち、平版印刷版用支持体を1cm角の大きさに切り取って、ピエゾスキャナー上の水平な試料台にセットし、カンチレバーを試料表面にアプローチし、原子間力が働く領域に達したところで、XY方向にスキャンし、その際、試料の凹凸をZ方向のピエゾの変位でとらえる。ピエゾスキャナーは、XY方向について150 $\mu$ m、Z方向について10 $\mu$ m、走査可能なものを使用する。カンチレバーは共振周波数120~400kHz、バネ定数12~90N/mのもの（例えば、SI-DF20およびSI-DF40、いずれもセイコーインスツルメンツ社製；NCH、NANOSENSORS社製；または、AC-160TS、オリンパス社製）を用い、DFMモード (Dynamic Force Mode) で測定する。また、求めた3次元データを最小二乗近似することにより試料のわずかな傾きを補正し基準面を求める。

計測の際は、 $\Delta S^{50}$ および $a_{4550}(0.2-2)$  については、表面の50 $\mu$ m $\square$ を512 $\times$ 512点測定する。XY方向の分解能は0.1 $\mu$ m、Z方向の分解能は0.15nm、スキャン速度は50 $\mu$ m/secとする。

また、 $\Delta S^{5(0.02-0.2)}$  および  $a_{455}(0.02-0.2)$  については、表面の5 $\mu$ m $\square$ を512 $\times$ 512点測定する。XY方向の分解能は0.01 $\mu$ m、Z方向の分解能は0.15nm、スキャン速度は5 $\mu$ m/secとする。

## 【0039】

## (2) 3次元データの補正

$\Delta S^{50}$ の算出には、上記(1)で求められた表面の $50\mu\text{m}$ の測定に基づく3次元データをそのまま用いる。

$a45^{50(0.2-2)}$ の算出には、上記(1)で求められた表面の $50\mu\text{m}$ の測定に基づく3次元データから波長 $0.2\mu\text{m}$ 以上 $2\mu\text{m}$ 以下の成分を抽出したものをを用いる。波長 $0.2\mu\text{m}$ 以上 $2\mu\text{m}$ 以下の成分の抽出は、上記(1)で求められた3次元データを高速フーリエ変換をして周波数分布を求め、ついで、波長 $0.2\mu\text{m}$ 未満の成分および波長 $2\mu\text{m}$ を超える成分を除去した後、フーリエ逆変換をすることにより行う。

また、 $\Delta S^{5(0.02-0.2)}$  および  $a45^{5(0.02-0.2)}$  の算出には、上記(1)で求められた表面の $5\mu\text{m}$ の測定に基づく3次元データから波長 $0.02\mu\text{m}$ 以上 $0.2\mu\text{m}$ 以下の成分を抽出したものをを用いる。波長 $0.02\mu\text{m}$ 以上 $0.2\mu\text{m}$ 以下の成分の抽出は、上記(1)で求められた3次元データを高速フーリエ変換をして周波数分布を求め、ついで、波長 $0.02\mu\text{m}$ 未満の成分および波長 $0.2\mu\text{m}$ を超える成分を除去した後、フーリエ逆変換をすることにより行う。

## 【0040】

## (3) 各ファクターの算出

①  $\Delta S^{50}$ 

上記(1)で求められた3次元データ( $f(x, y)$ )を用い、隣り合う3点を抽出し、その3点で形成される微小三角形の面積の総和を求め、実面積 $S_x^{50}$ とする。表面積比 $\Delta S^{50}$ は、得られた実面積 $S_x^{50}$ と幾何学的測定面積 $S_0^{50}$ とから、上記式(1)により求められる。

## 【0041】

②  $a45^{50(0.2-2)}$ 

上記(2)で補正して得られた3次元データ( $f(x, y)$ )を用い、各基準点と所定方向(例えば、右と下)の隣接する2点との3点で形成される微小三角形と基準面とのなす角を各基準点について算出する。微小三角形の傾斜度が45度以上の基準点の個数を、全基準点の個数(全データの個数である $512 \times 5$



12点から所定の方向の隣接する2点がない点の個数を減じた個数、即ち、 $511 \times 511$ 点)で除して、傾斜度45度以上の部分の面積率  $a_{45}(0.02-0.2)$  を算出する。

#### 【0042】

##### ③ $\Delta S_{45}(0.02-0.2)$

上記(2)で補正して得られた3次元データ ( $f(x, y)$ ) を用い、隣り合う3点を抽出し、その3点で形成される微小三角形の面積の総和を求め、実面積  $S_{x_{45}}(0.02-0.2)$  とする。表面積比  $\Delta S_{45}(0.02-0.2)$  は、得られた実面積  $S_{x_{45}}(0.02-0.2)$  と幾何学的測定面積  $S_0$  とから、上記式(2)により求められる。

#### 【0043】

##### ④ $a_{45}(0.02-0.2)$

上記(2)で補正して得られた3次元データ ( $f(x, y)$ ) を用い、各基準点と所定の方向(例えば、右と下)の隣接する2点との3点で形成される微小三角形と基準面とのなす角を各基準点について算出する。微小三角形の傾斜度が45度以上の基準点の個数を、全基準点の個数(全データの個数である  $512 \times 512$  点から所定の方向の隣接する2点がない点の個数を減じた個数、即ち、 $511 \times 511$  点)で除して、傾斜度45度以上の部分の面積率  $a_{45}(0.02-0.2)$  を算出する。

#### 【0044】

また、本発明の平版印刷版用支持体において、表面に存在する深さ  $4 \mu\text{m}$  以上の局所的深部の個数の測定方法は、以下の通りである。

レーザ顕微鏡を用いて表面の  $400 \mu\text{m} \square$  を非接触で分解能  $0.01 \mu\text{m}$  で走査して3次元データを求め、この3次元データにおいて深さ  $4 \mu\text{m}$  以上の凹部の数を数える。

#### 【0045】

##### <表面処理>

本発明の平版印刷版用支持体は、後述するアルミニウム板に表面処理を施すことによって、上述した表面の砂目形状をアルミニウム板の表面に形成させたものである。本発明の平版印刷版用支持体は、アルミニウム板に粗面化処理を施して

得られるが、この支持体の製造工程は、特に限定されず、粗面化処理以外の各種の工程を含んでいてもよい。

以下に、上述した表面の砂目形状を形成させるための代表的な方法として、

アルミニウム板に機械的粗面化処理、アルカリエッチング処理、酸によるデスマット処理および電解液を用いた電気化学的粗面化処理を順次施す方法、

アルミニウム板に機械的粗面化処理、アルカリエッチング処理、酸によるデスマット処理および異なる電解液を用いた電気化学的粗面化処理を複数回施す方法、

アルミニウム板にアルカリエッチング処理、酸によるデスマット処理および電解液を用いた電気化学的粗面化処理を順次施す方法、

アルミニウム板にアルカリエッチング処理、酸によるデスマット処理および異なる電解液を用いた電気化学的粗面化処理を複数回施す方法が挙げられるが、本発明はこれらに限定されない。これらの方法において、前記電気化学的粗面化処理の後、更に、アルカリエッチング処理および酸によるデスマット処理を施してもよい。

#### 【0046】

表面形状を表すファクターである  $\Delta S_{50}$ 、 $a_{4550}(0.2-2)$ 、 $\Delta S_5(0.02-0.2)$ 、 $a_{455}(0.02-0.2)$  および表面に存在する深さ  $4\mu\text{m}$  以上の局所的深部の個数が、それぞれ特定の条件を満足するようにするのに好適に用いられる粗面化処理としては、他の処理（アルカリエッチング処理等）の条件にもよるが、機械的粗面化処理、塩酸電解（塩酸を主体とした電気化学的粗面化処理）、硝酸電解（硝酸を主体とした電気化学的粗面化処理）、これらを組み合わせた処理を順次施す方法等が挙げられる。また、塩酸を主体とする電気化学的粗面化処理を用い、アノード反応にあずかる電気量の総和を大きくした電気化学的粗面化処理のみを施す方法も挙げられる。

#### 【0047】

これらの方法により得られ、表面形状を表す上記各ファクターが、それぞれ特定の条件を満足する本発明の平版印刷版用支持体は、平版印刷版としたときに耐刷性および耐汚れ性に優れ、塗工再生紙を用いた場合におけるベタ部の着肉不良

が発生しにくい。また、本発明の平版印刷版用支持体は、好ましくはクリーナ耐刷性に優れ、かつ、ポツ状残膜が発生しにくい。

以下、表面処理の各工程について、詳細に説明する。

#### 【0048】

##### <機械的粗面化処理>

機械的粗面化処理は、電気化学的粗面化処理と比較してより安価に、平均波長  $5 \sim 100 \mu\text{m}$  の凹凸のある表面を形成することができるため、粗面化処理の手段として有効である。

機械的粗面化処理方法としては、例えば、アルミニウム表面を金属ワイヤーでひっかくワイヤーブラシグレイン法、研磨球と研磨剤でアルミニウム表面を砂目立てするボールグレイン法、特開平6-135175号公報および特公昭50-40047号公報に記載されているナイロンブラシと研磨剤で表面を砂目立てするブラシグレイン法を用いることができる。

また、凹凸面をアルミニウム板に圧接する転写方法を用いることもできる。即ち、特開昭55-74898号、特開昭60-36195号、特開昭60-36196号、特開昭60-203496号、特開昭61-162351号、特公平4-30358号の各公報に記載されている方法のほか、転写を数回行うことを特徴とする特開平6-55871号公報、表面が弾性であることを特徴とした特願平4-204235号明細書（特開平6-024168号公報）に記載されている方法も適用可能である。

後述するように、ブラシグレイン法では、特にナイロンブラシを複数用いるのが好ましく、研磨剤としては、後述の種々のものを用いることができるが、パミストン、ケイ砂、水酸化アルミニウム等を用いるのが好ましい。また、転写方法では、ブラシを回転させる駆動モータの回転数、負荷等を適宜調整するのが好ましい。

#### 【0049】

また、放電加工、ショットブラスト、レーザ、プラズマエッチング等を用いて、微細な凹凸を食刻した転写ロールを用いて繰り返し転写を行う方法や、微細粒子を塗布した凹凸のある面を、アルミニウム板に接面させ、その上より複数回繰

り返し圧力を加え、アルミニウム板に微細粒子の平均直径に相当する凹凸パターンを複数回繰返し転写させる方法を用いることもできる。転写ロールへ微細な凹凸を付与する方法としては、特開平3-8635号、特開平3-66404号、特開昭63-65017号の各公報等に記載されている公知の方法を用いることができる。また、ロール表面にダイス、バイト、レーザ等を使って2方向から微細な溝を切り、表面に角形の凹凸をつけてもよい。このロール表面には、公知のエッチング処理等を行って、形成させた角形の凹凸が丸みを帯びるような処理を行ってもよい。

また、表面の硬度を上げるために、焼き入れ、ハードクロムメッキ等を行ってもよい。

そのほかにも、機械的粗面化処理としては、特開昭61-162351号公報、特開昭63-104889号公報等に記載されている方法を用いることもできる。

本発明においては、生産性等を考慮して上述したそれぞれの方法を併用することもできる。これらの機械的粗面化処理は、電気化学的粗面化処理の前に行うのが好ましい。

#### 【0050】

以下、機械的粗面化処理として好適に用いられるブラシグレイン法について説明する。

ブラシグレイン法は、一般に、円柱状の胴の表面に、ナイロン（商標名）、プロピレン、塩化ビニル樹脂等の合成樹脂からなる合成樹脂毛等のブラシ毛を多数植設したローラ状ブラシを用い、回転するローラ状ブラシに研磨剤を含有するスラリー液を噴きかけながら、上記アルミニウム板の表面の一方または両方を擦ることにより行う。上記ローラ状ブラシおよびスラリー液の代わりに、表面に研磨層を設けたローラである研磨ローラを用いることもできる。

ローラ状ブラシを用いる場合、曲げ弾性率が好ましくは10,000～40,000 kg/cm<sup>2</sup>、より好ましくは15,000～35,000 kg/cm<sup>2</sup>であり、かつ、毛腰の強さが好ましくは500 g以下、より好ましくは400 g以下であるブラシ毛を用いる。ブラシ毛の直径は、一般的には、0.2～0.9

mmである。ブラシ毛の長さは、ローラ状ブラシの外径および胴の直径に応じて適宜決定することができるが、一般的には、10～100mmである。

本発明では、ナイロンブラシは複数本用いるのが好ましく、具体的には、3本以上がより好ましく、4本以上が特に好ましい。ブラシの本数を調整することにより、アルミニウム板表面に形成される凹部の波長成分を調整できる。

また、ブラシを回転させる駆動モータの負荷は、ブラシローラをアルミニウム板に押さえつける前の負荷に対して1kWプラス以上が好ましく、2kWプラス以上がより好ましく、8kWプラス以上が特に好ましい。該負荷を調整することにより、アルミニウム板表面に形成される凹部の深さを調製することができる。ブラシの回転数は、100回転以上が好ましく、200回転以上が特に好ましい。

#### 【0051】

研磨剤は公知の物を用いることができる。例えば、パミストン、ケイ砂、水酸化アルミニウム、アルミナ粉、炭化ケイ素、窒化ケイ素、火山灰、カーボランダム、金剛砂等の研磨剤；これらの混合物を用いることができる。中でも、パミストン、ケイ砂が好ましい。特に、ケイ砂は、パミストンに比べて硬く、壊れにくいので粗面化効率に優れる点で好ましい。また、水酸化アルミニウムは過度の荷重がかかると粒子が破損するため、局所的に深い凹部を生成させたくない場合に好適である。

研磨剤の平均粒径は、粗面化効率に優れ、かつ、砂目立てピッチを狭くすることができる点で、3～50 $\mu$ mであるのが好ましく、6～45 $\mu$ mであるのがより好ましい。研磨剤の平均粒径を調製することにより、アルミニウム板表面に形成される凹部の深さを調製することができる。

研磨剤は、例えば、水中に懸濁させて、スラリー液として用いる。スラリー液には、研磨剤のほかに、増粘剤、分散剤（例えば、界面活性剤）、防腐剤等を含むさせることができる。スラリー液の比重は0.5～2であるのが好ましい。

機械的粗面化処理に適した装置としては、例えば、特公昭50-40047号公報に記載された装置を挙げることができる。

#### 【0052】

以下、機械的粗面化処理として用いられる転写法の一例について説明する。

一般的に、転写法は、ショットブラスト処理や刻印やレーザー加工またはパターンエッチング等でエンボス加工した圧延ロール（転写ロール）にアルミニウム板を通して圧延ロールの凹凸を転写し、あるいは、紙またはプラスチックシートに研磨材やガラスビーズ等を塗布したものをアルミニウム板と重ね合わせて圧延して転写し、アルミニウム板を粗面化する方法である。

該転写法は、上記した方法以外に、以下の方法等を用いることができる。

転写ローラの圧下率を低く設定することにより転写ローラの寿命やアルミニウム板の延伸の問題を回避することができる方法（特開平 7 - 2 0 5 5 6 5 号公報）；転写を複数回、好ましくは 4 回以上繰り返すことにより転写ロールの円筒度等の加工精度にこだわる必要もなく、アルミニウム板の伸びを少なくし、印刷版用アルミニウム支持体として充分均一な粗面が得られる方法（特開平 6 - 5 5 8 7 1 号公報）；化学的に粗面化を行った、平版印刷版用アルミニウムより硬度の高い金属面に、アルミニウム板を 1 ～ 6 回プレスして粗面化することにより、ランダムな配列のしかも均一な分布の凹凸を安価につくることができる方法（特開平 6 - 1 7 1 2 5 8 号公報）；アルミニウム板の表面に方向性のない多数のプレス凹部を形成させる方法（特開平 6 - 1 7 1 2 5 6 号公報、特開平 6 - 1 7 1 2 5 9 号公報）；金属面上に塗布乾燥したフォトリソグレイまたはプラスチック樹脂を赤外光、レーザー等で露光、照射してレジストパターンをつくり、その後化学的なエッチング等を行い金属面上に粗面を作製し転写することにより、充分均一な凹凸を転写させる方法（特開平 6 - 1 7 1 2 6 2 号公報）等を用いることができる。

### 【 0 0 5 3 】

転写法において、転写ロール等に設けられる凸部の大きさ（転写ロールの表面粗さ）と、該転写ロールにより転写されたアルミニウム板に形成される凹部の大きさ（転写法によるアルミニウム板の表面粗さ）は、ほぼ同じである。

したがって、アルミニウム板に、所望の該表面粗さを形成させるには、該表面粗さと略同一の表面粗さを有する転写ロール等を用いればよい。

転写ローラは、例えば SUS 3 0 4 や SUS 3 1 6、SCM 鋼、S U J 鋼、S

S41等からなるローラ芯金の表面に、溶射やレーザ、あるいは機械加工等により微細な凸部を付与して構成される。

溶射による方法では、粒径10～60 $\mu$ m程度のセラミックス粒子やセラミックス焼結体を、プラズマ溶射やDJガンによる溶射、ワイヤによる溶射によりローラ表面に0.1～0.6mm程度の厚さにコーティングし、表面を研磨して得られる。セラミックスの種類としては、酸化クロムを主成分とする酸化物セラミックスや窒化ケイ素を主成分とする窒化物セラミックスが強度の点から好ましい。また、溶射により形成されたローラ表面は粗いため、研磨処理される。

一方、レーザにより凸部を形成する方法は、ローラ表面のレーザ照射部分が溶融して盛り上がることを利用するもので、レーザによりローラ表面に縦溝と横溝とを直交またはある角度をもって格子状に形成することで、両溝で切り取られた互いに独立した凸部を形成することができる。使用されるレーザは、CO<sub>2</sub>レーザやYAGレーザ、エキシマレーザ等を挙げることができる。また、レーザの種類により形成される溝幅が異なる。従って、所望する凸部の大きさに応じてレーザの種類を選択する必要がある、より微細な凹凸形状を持つ転写ローラを得るにはエキシマレーザ等の波長の短いレーザを使用する必要がある。また、ダイヤモンド砥石やセラミック砥石、あるいはこれらを含んだ研磨紙により仕上げられる。

#### 【0054】

同様に、ローラ表面にダイスやバイトを使って2方向から微細な溝を格子状に切り、角形の凹凸を付けることもできる。

アルミニウム板あるいはアルミニウム合金板は、前記転写ローラと鏡面仕上げされた金属ローラ（バックアップロール）との間に挿通されると共に、線圧下力3～30kg/mm程度の下で転写ローラの凸部からなる凹凸パターンが転写される。なお、詳細は、特開平7-205565号公報に記載されている。

該転写法における、組成物面化处理の条件は、所望の表面粗さにより、適宜調整することができる。

#### 【0055】

<電気化学的粗面化处理>

電気化学的粗面化処理には、通常の交流を用いた電気化学的粗面化処理に用いられる電解液を用いることができる。中でも、塩酸または硝酸を主体とする電解液を用いるのが、表面形状を表す上記各ファクターがそれぞれ特定の条件を満足するようにするのに好適である。

本発明における電解粗面化処理としては、陰極電解処理の前後に酸性溶液中での交番波形電流による第1および第2の電解処理を行うことが好ましい。陰極電解処理により、アルミニウム板の表面で水素ガスが発生してスマットが生成することにより表面状態が均一化され、その後の交番波形電流による電解処理の際に均一な電解粗面化が可能となる。

この電解粗面化処理は、例えば、特公昭48-28123号公報および英国特許第896,563号明細書に記載されている電気化学的グレイン法（電解グレイン法）に従うことができる。この電解グレイン法は、正弦波形の交流電流を用いるものであるが、特開昭52-58602号公報に記載されているような特殊な波形を用いて行ってもよい。また、特開平3-79799号公報に記載されている波形を用いることもできる。また、特開昭55-158298号、特開昭56-28898号、特開昭52-58602号、特開昭52-152302号、特開昭54-85802号、特開昭60-190392号、特開昭58-120531号、特開昭63-176187号、特開平1-5889号、特開平1-280590号、特開平1-118489号、特開平1-148592号、特開平1-178496号、特開平1-188315号、特開平1-154797号、特開平2-235794号、特開平3-260100号、特開平3-253600号、特開平4-72079号、特開平4-72098号、特開平3-267400号、特開平1-141094の各公報に記載されている方法も適用できる。また、前述のほかに、電解コンデンサーの製造方法として提案されている特殊な周波数の交番電流を用いて電解することも可能である。例えば、米国特許第4,276,129号明細書および同第4,676,879号明細書に記載されている。

#### 【0056】

電解槽および電源については、種々提案されているが、米国特許第42036



37号明細書、特開昭56-123400号、特開昭57-59770号、特開昭53-12738号、特開昭53-32821号、特開昭53-32822号、特開昭53-32823号、特開昭55-122896号、特開昭55-132884号、特開昭62-127500号、特開平1-52100号、特開平1-52098号、特開昭60-67700号、特開平1-230800号、特開平3-257199号の各公報等に記載されているものを用いることができる。

また、特開昭52-58602号、特開昭52-152302号、特開昭53-12738号、特開昭53-12739号、特開昭53-32821号、特開昭53-32822号、特開昭53-32833号、特開昭53-32824号、特開昭53-32825号、特開昭54-85802号、特開昭55-122896号、特開昭55-132884号、特公昭48-28123号、特公昭51-7081号、特開昭52-133838号、特開昭52-133840号、特開昭52-133844号、特開昭52-133845号、特開昭53-149135号、特開昭54-146234号の各公報等に記載されているもの等を用いることができる。

#### 【0057】

電解液である酸性溶液としては、硝酸、塩酸のほかに、米国特許第4,671,859号、同第4,661,219号、同第4,618,405号、同第4,600,482号、同第4,566,960号、同第4,566,958号、同第4,566,959号、同第4,416,972号、同第4,374,710号、同第4,336,113号、同第4,184,932号の各明細書等に記載されている電解液を用いることもできる。

#### 【0058】

酸性溶液の濃度は0.5～2.5質量%であるのが好ましいが、上記のスマット除去処理での使用を考慮すると、0.7～2.0質量%であるのが特に好ましい。また、液温は20～80℃であるのが好ましく、30～60℃であるのがより好ましい。

#### 【0059】

塩酸または硝酸を主体とする水溶液は、濃度1～100g/Lの塩酸または硝

酸の水溶液に、硝酸アルミニウム、硝酸ナトリウム、硝酸アンモニウム等の硝酸イオンを有する硝酸化合物または塩化アルミニウム、塩化ナトリウム、塩化アンモニウム等の塩酸イオンを有する塩酸化合物の少なくとも一つを 1 g/L から飽和するまでの範囲で添加して使用することができる。また、塩酸または硝酸を主体とする水溶液には、鉄、銅、マンガン、ニッケル、チタン、マグネシウム、シリカ等のアルミニウム合金中に含まれる金属が溶解していてもよい。好ましくは、塩酸または硝酸の濃度 0.5 ~ 2 質量% の水溶液にアルミニウムイオンが 3 ~ 50 g/L となるように、塩化アルミニウム、硝酸アルミニウム等を添加した液を用いることが好ましい。

#### 【0060】

更に、Cu と錯体を形成しうる化合物を添加して使用することにより Cu を多く含有するアルミニウム板に対しても均一な砂目立てが可能になる。Cu と錯体を形成しうる化合物としては、例えば、アンモニア；メチルアミン、エチルアミン、ジメチルアミン、ジエチルアミン、トリメチルアミン、シクロヘキシルアミン、トリエタノールアミン、トリイソプロパノールアミン、EDTA（エチレンジアミン四酢酸）等のアンモニアの水素原子を炭化水素基（脂肪族、芳香族等）等で置換して得られるアミン類；炭酸ナトリウム、炭酸カリウム、炭酸水素カリウム等の金属炭酸塩類が挙げられる。また、硝酸アンモニウム、塩化アンモニウム、硫酸アンモニウム、リン酸アンモニウム、炭酸アンモニウム等のアンモニウム塩も挙げられる。

温度は 10 ~ 60 °C が好ましく、20 ~ 50 °C がより好ましい。

#### 【0061】

電気化学的粗面化処理に用いられる交流電源波は、特に限定されず、サイン波、矩形波、台形波、三角波等が用いられるが、矩形波または台形波が好ましく、台形波が特に好ましい。台形波とは、図 2 に示したものをいう。この台形波において電流がゼロからピークに達するまでの時間（TP）は 0.3 ~ 3 msec であるのが好ましい。0.3 msec 未満であると、アルミニウム板の進行方向と垂直に発生するチャタマークという処理ムラが発生しやすい。TP が 3 msec を超えると、特に硝酸電解液を用いる場合、電解処理で自然発生的に増加するア

ンモニウムイオン等に代表される電解液中の微量成分の影響を受けやすくなり、均一な砂目立てが行われにくくなる。その結果、平版印刷版としたときの耐汚れ性が低下する傾向にある。

#### 【0062】

台形波交流の  $duty$  比は  $1:2 \sim 2:1$  のものが使用可能であるが、特開平 5-195300 号公報に記載されているように、アルミニウムにコンダクトロールを用いない間接給電方式においては  $duty$  比が  $1:1$  のものが好ましい。

台形波交流の周波数は  $0.1 \sim 120\text{ Hz}$  のものを用いることが可能であるが、 $50 \sim 70\text{ Hz}$  が設備上好ましい。 $50\text{ Hz}$  よりも低いと、主極のカーボン電極が溶解しやすくなり、また、 $70\text{ Hz}$  よりも高いと、電源回路上のインダクタンス成分の影響を受けやすくなり、電源コストが高くなる。

#### 【0063】

電解槽には 1 個以上の交流電源を接続することができる。主極に対向するアルミニウム板に加わる交流の陽極と陰極との電流比をコントロールし、均一な砂目立てを行うことと、主極のカーボンを溶解することとを目的として、図 3 に示したように、補助陽極を設置し、交流電流の一部を分流させることが好ましい。図 3 において、11 はアルミニウム板であり、12 はラジアルドラムローラであり、13 a および 13 b は主極であり、14 は電解処理液であり、15 は電解液供給口であり、16 はスリットであり、17 は電解液通路であり、18 は補助陽極であり、19 a および 19 b はサイリスタであり、20 は交流電源であり、40 は主電解槽であり、50 は補助陽極槽である。整流素子またはスイッチング素子を介して電流値の一部を二つの主電極とは別の槽に設けた補助陽極に直流電流として分流させることにより、主極に対向するアルミニウム板上で作用するアノード反応にあずかる電流値と、カソード反応にあずかる電流値との比を制御することができる。主極に対向するアルミニウム板上で、陽極反応と陰極反応とにあずかる電気量の比（陰極時電気量／陽極時電気量）は、 $0.3 \sim 0.95$  であるのが好ましい。

#### 【0064】

電解槽は、縦型、フラット型、ラジアル型等の公知の表面処理に用いる電解槽

が使用可能であるが、特開平5-195300号公報に記載されているようなラジアル型電解槽が特に好ましい。電解槽内を通過する電解液は、アルミニウムウェブの進行方向に対して平行であってもカウンターであってもよい。

#### 【0065】

##### (硝酸電解)

硝酸を主体とする電解液を用いた電気化学的粗面化処理により、平均開口径0.5～5 $\mu$ mのピットを形成することができる。ただし、電気量を比較的多くしたときは、電解反応が集中し、5 $\mu$ mを超えるハニカムピットも生成する。

このような砂目を得るためには、電解反応が終了した時点でのアルミニウム板のアノード反応にあずかる電気量の総和が、1～1000C/dm<sup>2</sup>であるのが好ましく、50～300C/dm<sup>2</sup>であるのがより好ましい。この際の電流密度は20～100A/dm<sup>2</sup>であるのが好ましい。

#### 【0066】

##### (塩酸電解)

塩酸はそれ自身のアルミニウム溶解力が強いため、わずかな電解を加えるだけで表面に微細な凹凸を形成させることが可能である。この微細な凹凸は、平均開口径が0.01～0.2 $\mu$ mであり、アルミニウム板の表面の全面に均一に生成する。このような砂目を得るためには電解反応が終了した時点でのアルミニウム板のアノード反応にあずかる電気量の総和が、1～100C/dm<sup>2</sup>であるのが好ましく、20～70C/dm<sup>2</sup>であるのがより好ましい。この最の電流密度は、10～50A/dm<sup>2</sup>であるのが好ましい。

#### 【0067】

このような塩酸を主体とする電解液での電気化学的粗面化処理では、アノード反応にあずかる電気量の総和を400～2000C/dm<sup>2</sup>と大きくすることでクレーター状の大きなうねりを同時に形成することも可能であるが、この場合は平均開口径10～30 $\mu$ mのクレーター状のうねりに重畳して平均開口径0.01～0.4 $\mu$ mの微細な凹凸が全面に生成する。

#### 【0068】

上記の硝酸、塩酸等の電解液中で行われる第1および第2の電解粗面化処理の

間に、アルミニウム板は陰極電解処理を行うことが好ましい。この陰極電解処理により、アルミニウム板表面にスマットが生成するとともに、水素ガスが発生してより均一な電解粗面化処理が可能となる。この陰極電解処理は、酸性溶液中で陰極電気量が好ましくは  $3 \sim 80 \text{ C/dm}^2$ 、より好ましくは  $5 \sim 30 \text{ C/dm}^2$  で行われる。陰極電気量が  $3 \text{ C/dm}^2$  未満であると、スマット付着量が不足する場合があります、また、 $80 \text{ C/dm}^2$  を超えると、スマット付着量が過剰となる場合があります、いずれも好ましくない。また、電解液は上記第1および第2の電解粗面化処理で使用する溶液と同一であっても異なってもよい。

#### 【0069】

##### <アルカリエッチング処理>

アルカリエッチング処理は、上記アルミニウム板をアルカリ溶液に接触させることにより、表層を溶解する処理である。

#### 【0070】

電解粗面化処理より前に行われるアルカリエッチング処理は、機械的粗面化処理を行っていない場合には、前記アルミニウム板（圧延アルミ）の表面の圧延油、汚れ、自然酸化皮膜等を除去することを目的として、また、既に機械的粗面化処理を行っている場合には、機械的粗面化処理によって生成した凹凸のエッジ部分を溶解させ、急峻な凹凸を滑らかなうねりを持つ表面に変えることを目的として行われる。

#### 【0071】

アルカリエッチング処理の前に機械的粗面化処理を行わない場合、エッチング量は、 $0.1 \sim 10 \text{ g/m}^2$  であるのが好ましく、 $1 \sim 5 \text{ g/m}^2$  であるのがより好ましい。エッチング量が  $0.1 \text{ g/m}^2$  未満であると、表面の圧延油、汚れ、自然酸化皮膜等が残存する場合があるため、後段の電解粗面化処理において均一なピット生成ができずムラが発生してしまう場合がある。一方、エッチング量が  $1 \sim 10 \text{ g/m}^2$  であると、表面の圧延油、汚れ、自然酸化皮膜等の除去が十分に行われる。上記範囲を超えるエッチング量とするのは、経済的に不利となる。

#### 【0072】

アルカリエッチング処理の前に機械的粗面化処理を行う場合、エッチング量は、 $3 \sim 20 \text{ g/m}^2$  であるのが好ましく、 $5 \sim 15 \text{ g/m}^2$  であるのがより好ましい。エッチング量が  $3 \text{ g/m}^2$  未満であると、機械的粗面化処理等によって形成された凹凸を平滑化できない場合があり、後段の電解処理において均一なピット形成ができない場合がある。また、印刷時に汚れが劣化する場合がある。一方、エッチング量が  $20 \text{ g/m}^2$  を超えると、凹凸構造が消滅してしまう場合がある。

#### 【0073】

電解粗面化処理の直後に行うアルカリエッチング処理は、酸性電解液中で生成したスマットを溶解させることと、電解粗面化処理により形成されたピットのエッジ部分を溶解させることを目的として行われる。

電解粗面化処理で形成されるピットは電解液の種類によって異なるためにその最適なエッチング量も異なるが、電解粗面化処理後に行うアルカリエッチング処理のエッチング量は、 $0.1 \sim 5 \text{ g/m}^2$  であるのが好ましい。硝酸電解液を用いた場合、塩酸電解液を用いた場合よりもエッチング量は多めに設定する必要がある。

電解粗面化処理が複数回行われる場合には、それぞれの処理後に、必要に応じてアルカリエッチング処理を行うことができる。

#### 【0074】

アルカリ溶液に用いられるアルカリとしては、例えば、カセイアルカリ、アルカリ金属塩が挙げられる。具体的には、カセイアルカリとしては、例えば、カセイソーダ、カセイカリが挙げられる。また、アルカリ金属塩としては、例えば、タケイ酸ソーダ、ケイ酸ソーダ、メタケイ酸カリ、ケイ酸カリ等のアルカリ金属ケイ酸塩；炭酸ソーダ、炭酸カリ等のアルカリ金属炭酸塩；アルミン酸ソーダ、アルミン酸カリ等のアルカリ金属アルミン酸塩；グルコン酸ソーダ、グルコン酸カリ等のアルカリ金属アルドン酸塩；第二リン酸ソーダ、第二リン酸カリ、第一リン酸ソーダ、第一リン酸カリ等のアルカリ金属リン酸水素塩が挙げられる。中でも、エッチング速度が速い点および安価である点から、カセイアルカリの溶液、および、カセイアルカリとアルカリ金属アルミン酸塩との両者を含有する溶液

が好ましい。特に、カセイソーダの水溶液が好ましい。

#### 【0075】

アルカリ溶液の濃度は、エッチング量に応じて決定することができるが、1～50質量%であるのが好ましく、10～35質量%であるのがより好ましい。アルカリ溶液中にアルミニウムイオンが溶解している場合には、アルミニウムイオンの濃度は、0.01～10質量%であるのが好ましく、3～8質量%であるのがより好ましい。アルカリ溶液の温度は20～90℃であるのが好ましい。処理時間は1～120秒であるのが好ましい。

#### 【0076】

アルミニウム板をアルカリ溶液に接触させる方法としては、例えば、アルミニウム板をアルカリ溶液を入れた槽の中を通過させる方法、アルミニウム板をアルカリ溶液を入れた槽の中に浸せきさせる方法、アルカリ溶液をアルミニウム板の表面に噴きかける方法が挙げられる。

#### 【0077】

##### <デスマット処理>

電解粗面化処理またはアルカリエッチング処理を行った後、表面に残留する汚れ（スマット）を除去するために酸洗い（デスマット処理）が行われる。用いられる酸としては、例えば、硝酸、硫酸、リン酸、クロム酸、フッ化水素酸、ホウフッ化水素酸が挙げられる。

上記デスマット処理は、例えば、上記アルミニウム板を塩酸、硝酸、硫酸等の濃度0.5～30質量%の酸性溶液（アルミニウムイオン0.01～5質量%を含有する。）に接触させることにより行う。アルミニウム板を酸性溶液に接触させる方法としては、例えば、アルミニウム板を酸性溶液を入れた槽の中を通過させる方法、アルミニウム板を酸性溶液を入れた槽の中に浸せきさせる方法、酸性溶液をアルミニウム板の表面に噴きかける方法が挙げられる。

デスマット処理においては、酸性溶液として、上述した電解粗面化処理において排出される硝酸を主体とする水溶液もしくは塩酸を主体とする水溶液の廃液、または、後述する陽極酸化処理において排出される硫酸を主体とする水溶液の廃液を用いることができる。

デスマット処理の液温は、25～90℃であるのが好ましい。また、処理時間は、1～180秒であるのが好ましい。デスマット処理に用いられる酸性溶液には、アルミニウムおよびアルミニウム合金成分が溶け込んでいてもよい。

#### 【0078】

##### <陽極酸化処理>

以上のように処理されたアルミニウム板には、更に、陽極酸化処理が施されるのが好ましい。陽極酸化処理はこの分野で従来行われている方法で行うことができる。この場合、例えば、硫酸濃度50～300 g/Lで、アルミニウム濃度5質量%以下の溶液中で、アルミニウム板を陽極として通電して陽極酸化皮膜を形成させることができる。陽極酸化処理に用いられる溶液としては、硫酸、リン酸、クロム酸、シュウ酸、スルファミン酸、ベンゼンスルホン酸、アミドスルホン酸等を単独でまたは2種以上を組み合わせて用いることができる。

#### 【0079】

この際、少なくともアルミニウム板、電極、水道水、地下水等に通常含まれる成分が電解液中に含まれていても構わない。更には、第2、第3の成分が添加されていても構わない。ここでいう第2、第3の成分としては、例えば、Na、K、Mg、Li、Ca、Ti、Al、V、Cr、Mn、Fe、Co、Ni、Cu、Zn等の金属のイオン；アンモニウムイオン等の陽イオン；硝酸イオン、炭酸イオン、塩化物イオン、リン酸イオン、フッ化物イオン、亜硫酸イオン、チタン酸イオン、ケイ酸イオン、ホウ酸イオン等の陰イオンが挙げられ、0～10000 ppm程度の濃度で含まれていてもよい。

#### 【0080】

陽極酸化処理の条件は、使用される電解液によって種々変化するので一概に決定され得ないが、一般的には電解液濃度1～80質量%、液温5～70℃、電流密度0.5～6.0 A/dm<sup>2</sup>、電圧1～100 V、電解時間15秒～50分であるのが適当であり、所望の陽極酸化皮膜量となるように調整される。

#### 【0081】

また、特開昭54-81133号、特開昭57-47894号、特開昭57-51289号、特開昭57-51290号、特開昭57-54300号、特開昭



57-136596号、特開昭58-107498号、特開昭60-200256号、特開昭62-136596号、特開昭63-176494号、特開平4-176897号、特開平4-280997号、特開平6-207299号、特開平5-24377号、特開平5-32083号、特開平5-125597号、特開平5-195291号の各公報等に記載されている方法を使用することもできる。

#### 【0082】

中でも、特開昭54-12853号公報および特開昭48-45303号公報に記載されているように、電解液として硫酸溶液を用いるのが好ましい。電解液中の硫酸濃度は、 $10 \sim 300 \text{ g/L}$  ( $1 \sim 30$  質量%) であるのが好ましく、また、アルミニウムイオン濃度は、 $1 \sim 25 \text{ g/L}$  ( $0.1 \sim 2.5$  質量%) であるのが好ましく、 $2 \sim 10 \text{ g/L}$  ( $0.2 \sim 1$  質量%) であるのがより好ましい。このような電解液は、例えば、硫酸濃度が $50 \sim 200 \text{ g/L}$ である希硫酸に硫酸アルミニウム等を添加することにより調製することができる。

#### 【0083】

硫酸を含有する電解液中で陽極酸化処理を行う場合には、アルミニウム板と対極との間に直流を印加してもよく、交流を印加してもよい。

アルミニウム板に直流を印加する場合においては、電流密度は、 $1 \sim 60 \text{ A/dm}^2$  であるのが好ましく、 $5 \sim 40 \text{ A/dm}^2$  であるのがより好ましい。

連続的に陽極酸化処理を行う場合には、アルミニウム板の一部に電流が集中していわゆる「焼け」が生じないように、陽極酸化処理の開始当初は、 $5 \sim 10 \text{ A/m}^2$  の低電流密度で電流を流し、陽極酸化処理が進行するにつれ、 $30 \sim 50 \text{ A/dm}^2$  またはそれ以上に電流密度を増加させるのが好ましい。

連続的に陽極酸化処理を行う場合には、アルミニウム板に、電解液を介して給電する液給電方式により行うのが好ましい。

このような条件で陽極酸化処理を行うことによりポア（マイクロポア）と呼ばれる孔を多数有する多孔質皮膜が得られるが、通常、その平均ポア径は $5 \sim 50 \text{ nm}$ 程度であり、平均ポア密度は $300 \sim 800$  個/ $\mu\text{m}^2$  程度である。

#### 【0084】

陽極酸化皮膜の量は  $1 \sim 5 \text{ g/m}^2$  であるのが好ましい。 $1 \text{ g/m}^2$  未満であると版に傷が入りやすくなり、一方、 $5 \text{ g/m}^2$  を超えると製造に多大な電力が必要となり、経済的に不利となる。陽極酸化皮膜の量は、 $1.5 \sim 4 \text{ g/m}^2$  であるのがより好ましい。また、アルミニウム板の中央部と縁部近傍との間の陽極酸化皮膜量の差が  $1 \text{ g/m}^2$  以下になるように行うのが好ましい。

#### 【0085】

陽極酸化処理に用いられる電解装置としては、特開昭 48-26638 号、特開昭 47-18739 号、特公昭 58-24517 号の各公報等に記載されているものを用いることができる。

中でも、図 4 に示す装置が好適に用いられる。図 4 は、アルミニウム板の表面を陽極酸化処理する装置の一例を示す概略図である。陽極酸化処理装置 410 において、アルミニウム板 416 は、図 4 中矢印で示すように搬送される。電解液 418 が貯溜された給電槽 412 にてアルミニウム板 416 は給電電極 420 によって (+) に荷電される。そして、アルミニウム板 416 は、給電槽 412 においてローラ 422 によって上方に搬送され、ニップローラ 424 によって下方に方向変換された後、電解液 426 が貯溜された電解処理槽 414 に向けて搬送され、ローラ 428 によって水平方向に方向転換される。ついで、アルミニウム板 416 は、電解電極 430 によって (-) に荷電されることにより、その表面に陽極酸化皮膜が形成され、電解処理槽 414 を出たアルミニウム板 416 は後工程に搬送される。前記陽極酸化処理装置 410 において、ローラ 422、ニップローラ 424 およびローラ 428 によって方向転換手段が構成され、アルミニウム板 416 は、給電槽 412 と電解処理槽 414 との槽間部において、前記ローラ 422、424 および 428 により、山型および逆 U 字型に搬送される。給電電極 420 と電解電極 430 とは、直流電源 434 に接続されている。

#### 【0086】

図 4 の陽極酸化処理装置 410 の特徴は、給電槽 412 と電解処理槽 414 とを 1 枚の槽壁 432 で仕切り、アルミニウム板 416 を槽間部において山型および逆 U 字型に搬送したことにある。これによって、槽間部におけるアルミニウム板 416 の長さを最短にすることができる。よって、陽極酸化処理装置 410 の

全体長を短くできるので、設備費を低減することができる。また、アルミニウム板 416 を山型および逆 U 字型に搬送することによって、各槽 412 および 414 の槽壁にアルミニウム板 416 を通過させるための開口部を形成する必要がなくなる。よって、各槽 412 および 414 内の液面高さを必要レベルに維持するのに要する送液量を抑えることができるので、稼働費を低減することができる。

#### 【0087】

##### <封孔処理>

本発明においては、必要に応じて陽極酸化皮膜に存在するマイクロポアを封じる封孔処理を行ってもよい。封孔処理は、沸騰水処理、熱水処理、蒸気処理、ケイ酸ソーダ処理、亜硝酸塩処理、酢酸アンモニウム処理等の公知の方法に従って行うことができる。例えば、特公昭 56-12518 号公報、特開平 4-4194 号公報、特願平 4-33952 号明細書（特開平 5-202496 号公報）、特願平 4-33951 号明細書（特開平 5-179482 号公報）等に記載されている装置および方法で封孔処理を行ってもよい。

#### 【0088】

##### <親水化処理>

陽極酸化処理後または封孔処理後、親水化処理を行ってもよい。親水化処理としては、例えば、米国特許第 2,946,638 号明細書に記載されているフッ化ジルコニウム酸カリウム処理、米国特許第 3,201,247 号明細書に記載されているホスホモリブデート処理、英国特許第 1,108,559 号に記載されているアルキルチタネート処理、独国特許第 1,091,433 号明細書に記載されているポリアクリル酸処理、独国特許第 1,134,093 号明細書および英国特許第 1,230,447 号明細書に記載されているポリビニルホスホン酸処理、特公昭 44-6409 号公報に記載されているホスホン酸処理、米国特許第 3,307,951 号明細書に記載されているフィチン酸処理、特開昭 58-16893 号公報および特開昭 58-18291 号公報に記載されている親油性有機高分子化合物と 2 価の金属との塩による処理、米国特許第 3,860,426 号明細書に記載されているように、水溶性金属塩（例えば、酢酸亜鉛）を含む親水性セルロース（例えば、カルボキシメチルセルロース）の下塗層を設ける

処理、特開昭59-101651号公報に記載されているスルホ基を有する水溶性重合体を下塗りする処理が挙げられる。

#### 【0089】

また、特開昭62-019494号公報に記載されているリン酸塩、特開昭62-033692号公報に記載されている水溶性エポキシ化合物、特開昭62-097892号公報に記載されているリン酸変性デンプン、特開昭63-056498号公報に記載されているジアミン化合物、特開昭63-130391号公報に記載されているアミノ酸の無機または有機酸、特開昭63-145092号公報に記載されているカルボキシ基またはヒドロキシ基を含む有機ホスホン酸、特開昭63-165183号公報に記載されているアミノ基とホスホン酸基を有する化合物、特開平2-316290号公報に記載されている特定のカルボン酸誘導体、特開平3-215095号公報に記載されているリン酸エステル、特開平3-261592号公報に記載されている1個のアミノ基とリンの酸素酸基1個を持つ化合物、特開平3-215095号公報に記載されているリン酸エステル、特開平5-246171号公報に記載されているフェニルホスホン酸等の脂肪族または芳香族ホスホン酸、特開平1-307745号公報に記載されているチオサリチル酸のようなS原子を含む化合物、特開平4-282637号公報に記載されているリンの酸素酸のグループを持つ化合物等を用いた下塗りによる処理も挙げられる。

更に、特開昭60-64352号公報に記載されている酸性染料による着色を行うこともできる。

#### 【0090】

また、ケイ酸ソーダ、ケイ酸カリ等のアルカリ金属ケイ酸塩の水溶液に浸せきさせる方法、親水性ビニルポリマーまたは親水性化合物を塗布して親水性の下塗層を形成させる方法等により、親水化処理を行うのが好ましい。

#### 【0091】

ケイ酸ソーダ、ケイ酸カリ等のアルカリ金属ケイ酸塩の水溶液による親水化処理は、米国特許第2,714,066号明細書および米国特許第3,181,461号明細書に記載されている方法および手順に従って行うことができる。

アルカリ金属ケイ酸塩としては、例えば、ケイ酸ナトリウム、ケイ酸カリウム、ケイ酸リチウムが挙げられる。アルカリ金属ケイ酸塩の水溶液は、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、水酸化リチウム等を適当量含有してもよい。

また、アルカリ金属ケイ酸塩の水溶液は、アルカリ土類金属塩または4族（第ⅣA族）金属塩を含有してもよい。アルカリ土類金属塩としては、例えば、硝酸カルシウム、硝酸ストロンチウム、硝酸マグネシウム、硝酸バリウム等の硝酸塩；硫酸塩；塩酸塩；リン酸塩；酢酸塩；シュウ酸塩；ホウ酸塩が挙げられる。4族（第ⅣA族）金属塩としては、例えば、四塩化チタン、三塩化チタン、フッ化チタンカリウム、シュウ酸チタンカリウム、硫酸チタン、四ヨウ化チタン、塩化酸化ジルコニウム、二酸化ジルコニウム、オキシ塩化ジルコニウム、四塩化ジルコニウムが挙げられる。これらのアルカリ土類金属塩および4族（第ⅣA族）金属塩は、単独でまたは2種以上組み合わせて用いられる。

#### 【0092】

アルカリ金属ケイ酸塩処理によって吸着するSi量は蛍光X線分析装置により測定することができ、その吸着量は約 $1.0 \sim 15.0 \text{ mg/m}^2$ であるのが好ましい。

このアルカリ金属ケイ酸塩処理により、平版印刷版用支持体の表面のアルカリ現像液に対する耐溶解性向上の効果が得られ、アルミニウム成分の現像液中への溶出が抑制されて、現像液の疲労に起因する現像カスの発生を低減することができる。

#### 【0093】

また、親水性の下塗層の形成による親水化処理は、特開昭59-101651号公報および特開昭60-149491号公報に記載されている条件および手順に従って行うこともできる。

この方法に用いられる親水性ビニルポリマーとしては、例えば、ポリビニルスルホン酸、スルホ基を有するp-スチレンスルホン酸等のスルホ基含有ビニル重合性化合物と（メタ）アクリル酸アルキルエステル等の通常のビニル重合性化合物との共重合体が挙げられる。また、この方法に用いられる親水性化合物としては、例えば、 $-\text{NH}_2$ 基、 $-\text{COOH}$ 基およびスルホ基からなる群から選ばれる

少なくとも一つを有する化合物が挙げられる。

#### 【0094】

##### <水洗処理>

上述した各処理の工程終了後には水洗を行うのが好ましい。水洗には、純水、井水、水道水等を用いることができる。処理液の次工程への持ち込みを防ぐためにニップ装置を用いてもよい。

#### 【0095】

##### <アルミニウム板（圧延アルミ）>

本発明の平版印刷版用支持体を得るためには公知のアルミニウム板を用いることができる。本発明に用いられるアルミニウム板は、寸度的に安定なアルミニウムを主成分とする金属であり、アルミニウムまたはアルミニウム合金からなる。純アルミニウム板のほか、アルミニウムを主成分とし微量の異元素を含む合金板を用いることもできる。

#### 【0096】

本明細書においては、上述したアルミニウムまたはアルミニウム合金からなる各種の基板をアルミニウム板と総称して用いる。前記アルミニウム合金に含まれてもよい異元素には、ケイ素、鉄、マンガン、銅、マグネシウム、クロム、亜鉛、ビスマス、ニッケル、チタン等があり、合金中の異元素の含有量は10質量%以下である。

#### 【0097】

このように本発明に用いられるアルミニウム板は、その組成が特定されるものではなく、例えば、アルミニウムハンドブック第4版（1990年、軽金属協会発行）に記載されている従来公知の素材、例えば、JIS A1050、JIS A1100、JIS A1070、Mnを含むJIS A3004、国際登録合金 3103A等のAl-Mn系アルミニウム板を適宜利用することができる。また、引張強度を増す目的で、これらのアルミニウム合金に0.1質量%以上のマグネシウムを添加したAl-Mg系合金、Al-Mn-Mg系合金（JIS A3005）を用いることもできる。更に、ZrやSiを含むAl-Zr系合金やAl-Si系合金を用いることもできる。更に、Al-Mg-Si系合金を

用いることもできる。

【0098】

J I S 1 0 5 0 材に関しては、本願出願人によって提案された技術が、特開昭 5 9 - 1 5 3 8 6 1 号、特開昭 6 1 - 5 1 3 9 5 号、特開昭 6 2 - 1 4 6 6 9 4 号、特開昭 6 0 - 2 1 5 7 2 5 号、特開昭 6 0 - 2 1 5 7 2 6 号、特開昭 6 0 - 2 1 5 7 2 7 号、特開昭 6 0 - 2 1 6 7 2 8 号、特開昭 6 1 - 2 7 2 3 6 7 号、特開昭 5 8 - 1 1 7 5 9 号、特開昭 5 8 - 4 2 4 9 3 号、特開昭 5 8 - 2 2 1 2 5 4 号、特開昭 6 2 - 1 4 8 2 9 5 号、特開平 4 - 2 5 4 5 4 5 号、特開平 4 - 1 6 5 0 4 1 号、特公平 3 - 6 8 9 3 9 号、特開平 3 - 2 3 4 5 9 4 号、特公平 1 - 4 7 5 4 5 号および特開昭 6 2 - 1 4 0 8 9 4 号の各公報に記載されている。また、特公平 1 - 3 5 9 1 0 号公報、特公昭 5 5 - 2 8 8 7 4 号公報等に記載された技術も知られている。

【0099】

J I S 1 0 7 0 材に関しては、本願出願人によって提案された技術が、特開平 7 - 8 1 2 6 4 号、特開平 7 - 3 0 5 1 3 3 号、特開平 8 - 4 9 0 3 4 号、特開平 8 - 7 3 9 7 4 号、特開平 8 - 1 0 8 6 5 9 号および特開平 8 - 9 2 6 7 9 号の各公報に記載されている。

【0100】

A l - M g 系合金に関しては、本願出願人によって提案された技術が、特公昭 6 2 - 5 0 8 0 号、特公昭 6 3 - 6 0 8 2 3 号、特公平 3 - 6 1 7 5 3 号、特開昭 6 0 - 2 0 3 4 9 6 号、特開昭 6 0 - 2 0 3 4 9 7 号、特公平 3 - 1 1 6 3 5 号、特開昭 6 1 - 2 7 4 9 9 3 号、特開昭 6 2 - 2 3 7 9 4 号、特開昭 6 3 - 4 7 3 4 7 号、特開昭 6 3 - 4 7 3 4 8 号、特開昭 6 3 - 4 7 3 4 9 号、特開昭 6 4 - 1 2 9 3 号、特開昭 6 3 - 1 3 5 2 9 4 号、特開昭 6 3 - 8 7 2 8 8 号、特公平 4 - 7 3 3 9 2 号、特公平 7 - 1 0 0 8 4 4 号、特開昭 6 2 - 1 4 9 8 5 6 号、特公平 4 - 7 3 3 9 4 号、特開昭 6 2 - 1 8 1 1 9 1 号、特公平 5 - 7 6 5 3 0 号、特開昭 6 3 - 3 0 2 9 4 号および特公平 6 - 3 7 1 1 6 号の各公報に記載されている。また、特開平 2 - 2 1 5 5 9 9 号公報、特開昭 6 1 - 2 0 1 7 4 7 号公報等にも記載されている。

## 【0101】

A1-Mn系合金に関しては、本願出願人によって提案された技術が、特開昭60-230951号、特開平1-306288号および特開平2-293189号の各公報に記載されている。また、特公昭54-42284号、特公平4-19290号、特公平4-19291号、特公平4-19292号、特開昭61-35995号、特開昭64-51992号、特開平4-226394号の各公報、米国特許第5,009,722号明細書、同第5,028,276号明細書等にも記載されている。

## 【0102】

A1-Mn-Mg系合金に関しては、本願出願人によって提案された技術が、特開昭62-86143号公報および特開平3-222796号公報に記載されている。また、特公昭63-60824号、特開昭60-63346号、特開昭60-63347号、特開平1-293350号の各公報、欧州特許第223,737号、米国特許第4,818,300号、英国特許第1,222,777号の各明細書等にも記載されている。

## 【0103】

A1-Zr系合金に関しては、本願出願人によって提案された技術が、特公昭63-15978号公報および特開昭61-51395号公報に記載されている。また、特開昭63-143234号、特開昭63-143235号の各公報等にも記載されている。

## 【0104】

A1-Mg-Si系合金に関しては、英国特許第1,421,710号明細書等に記載されている。

## 【0105】

アルミニウム合金を板材とするには、例えば、下記の方法を採用することができ。まず、所定の合金成分含有量に調整したアルミニウム合金溶湯に、常法に従い、清浄化処理を行い、鋳造する。清浄化処理には、溶湯中の水素等の不要ガスを除去するために、フラックス処理、アルゴンガス、塩素ガス等を用いる脱ガス処理、セラミックチューブフィルタ、セラミックフォームフィルタ等のいわゆる



るリジッドメディアフィルタや、アルミナフレーク、アルミナボール等をろ材とするフィルタや、グラスクロスフィルタ等を用いるフィルタリング処理、あるいは、脱ガス処理とフィルタリング処理を組み合わせた処理が行われる。

#### 【0106】

これらの清浄化処理は、溶湯中の非金属介在物、酸化物等の異物による欠陥や、溶湯に溶け込んだガスによる欠陥を防ぐために実施されることが好ましい。溶湯のフィルタリングに関しては、特開平 6 - 5 7 4 3 2 号、特開平 3 - 1 6 2 5 3 0 号、特開平 5 - 1 4 0 6 5 9 号、特開平 4 - 2 3 1 4 2 5 号、特開平 4 - 2 7 6 0 3 1 号、特開平 5 - 3 1 1 2 6 1 号、特開平 6 - 1 3 6 4 6 6 号の各公報等に記載されている。また、溶湯の脱ガスに関しては、特開平 5 - 5 1 6 5 9 号公報、実開平 5 - 4 9 1 4 8 号公報等に記載されている。本願出願人も、特開平 7 - 4 0 0 1 7 号公報において、溶湯の脱ガスに関する技術を提案している。

#### 【0107】

ついで、上述したように清浄化処理を施された溶湯を用いて鑄造を行う。鑄造方法に関しては、DC 鑄造法に代表される固体鑄型を用いる方法と、連続鑄造法に代表される駆動鑄型を用いる方法がある。

DC 鑄造においては、冷却速度が 0. 5 ~ 3 0 ℃/秒の範囲で凝固する。1 ℃未満であると粗大な金属間化合物が多数形成されることがある。DC 鑄造を行った場合、板厚 3 0 0 ~ 8 0 0 mm の鑄塊を製造することができる。その鑄塊を、常法に従い、必要に応じて面削を行い、通常、表層の 1 ~ 3 0 mm、好ましくは 1 ~ 1 0 mm を切削する。その前後において、必要に応じて、均熱化処理を行う。均熱化処理を行う場合、金属間化合物が粗大化しないように、4 5 0 ~ 6 2 0 ℃で 1 ~ 4 8 時間の熱処理を行う。熱処理が 1 時間より短い場合には、均熱化処理の効果が不十分となることがある。

#### 【0108】

その後、熱間圧延、冷間圧延を行ってアルミニウム板の圧延板とする。熱間圧延の開始温度は 3 5 0 ~ 5 0 0 ℃が適当である。熱間圧延の前もしくは後、またはその途中において、中間焼鈍処理を行ってもよい。中間焼鈍処理の条件は、バッチ式焼鈍炉を用いて 2 8 0 ~ 6 0 0 ℃で 2 ~ 2 0 時間、好ましくは 3 5 0 ~ 5

0 0 ℃で 2 ～ 1 0 時間加熱するか、連続焼鈍炉を用いて 4 0 0 ～ 6 0 0 ℃で 6 分以下、好ましくは 4 5 0 ～ 5 5 0 ℃で 2 分以下加熱するかである。連続焼鈍炉を用いて 1 0 ～ 2 0 0 ℃/秒の昇温速度で加熱して、結晶組織を細かくすることもできる。

#### 【 0 1 0 9 】

以上の工程によって、所定の厚さ、例えば、0. 1 ～ 0. 5 mm に仕上げられたアルミニウム板は、更にローラレベラ、テンションレベラ等の矯正装置によって平面性を改善してもよい。平面性の改善は、アルミニウム板をシート状にカットした後に行ってもよいが、生産性を向上させるためには、連続したコイルの状態で行うことが好ましい。また、所定の板幅に加工するため、スリッターラインを通してよい。また、アルミニウム板同士の摩擦による傷の発生を防止するために、アルミニウム板の表面に薄い油膜を設けてもよい。油膜には、必要に応じて、揮発性のものや、不揮発性のものが適宜用いられる。

#### 【 0 1 1 0 】

一方、連続鋳造法としては、双ロール法（ハンター法）、3 C 法に代表される冷却ロールを用いる方法、双ベルト法（ハズレー法）、アルスイスキャスター I I 型に代表される冷却ベルトや冷却ブロックを用いる方法が、工業的に行われている。連続鋳造法を用いる場合には、冷却速度が 1 0 0 ～ 1 0 0 0 ℃/秒の範囲で凝固する。連続鋳造法は、一般的には、D C 鋳造法に比べて冷却速度が速いため、アルミマトリックスに対する合金成分固溶度を高くすることができるという特徴を有する。連続鋳造法に関しては、本願出願人によって提案された技術が、特開平 3 - 7 9 7 9 8 号、特開平 5 - 2 0 1 1 6 6 号、特開平 5 - 1 5 6 4 1 4 号、特開平 6 - 2 6 2 2 0 3 号、特開平 6 - 1 2 2 9 4 9 号、特開平 6 - 2 1 0 4 0 6 号、特開平 6 - 2 6 3 0 8 号の各公報等に記載されている。

#### 【 0 1 1 1 】

連続鋳造を行った場合において、例えば、ハンター法等の冷却ロールを用いる方法を用いると、板厚 1 ～ 1 0 mm の鋳造板を直接、連続鋳造することができ、熱間圧延の工程を省略することができるというメリットが得られる。また、ハズレー法等の冷却ベルトを用いる方法を用いると、板厚 1 0 ～ 5 0 mm の鋳造板を

castingすることができ、一般的に、 casting直後に熱間圧延ロールを配置し連続的に圧延することで、板厚 1 ～ 1 0 mm の連続 casting 圧延板が得られる。

#### 【 0 1 1 2 】

これらの連続 casting 圧延板は、 D C casting について説明したのと同様に、冷間圧延、中間焼鈍、平面性の改善、スリット等の工程を経て、所定の厚さ、例えば、 0 . 1 ～ 0 . 5 mm の板厚に仕上げられる。連続 casting 法を用いた場合の中間焼鈍条件および冷間圧延条件については、本願出願人によって提案された技術が、特開平 6 - 2 2 0 5 9 3 号、特開平 6 - 2 1 0 3 0 8 号、特開平 7 - 5 4 1 1 1 号、特開平 8 - 9 2 7 0 9 号の各公報等に記載されている。

#### 【 0 1 1 3 】

このようにして製造されるアルミニウム板には、以下に述べる種々の特性が望まれる。

アルミニウム板の強度は、平版印刷版用支持体として必要な腰の強さを得るため、 0 . 2 % 耐力が 1 4 0 MP a 以上であるのが好ましい。また、バーニング処理を行った場合にもある程度の腰の強さを得るためには、 2 7 0 ℃ で 3 ～ 1 0 分間加熱処理した後の 0 . 2 % 耐力が 8 0 MP a 以上であるのが好ましく、 1 0 0 MP a 以上であるのがより好ましい。特に、アルミニウム板に腰の強さを求める場合は、 M g や M n を添加したアルミニウム材料を採用することができるが、腰を強くすると印刷機の版胴へのフィットしやすさが劣ってくるため、用途に応じて、材質および微量成分の添加量が適宜選択される。これらに関して、本願出願人によって提案された技術が、特開平 7 - 1 2 6 8 2 0 号公報、特開昭 6 2 - 1 4 0 8 9 4 号公報等に記載されている。

#### 【 0 1 1 4 】

アルミニウム板の結晶組織は、化学的粗面化処理や電気化学的粗面化処理を行った場合、アルミニウム板の表面の結晶組織が面質不良の発生の原因となることがあるので、表面においてあまり粗大でないことが好ましい。アルミニウム板の表面の結晶組織は、幅が 2 0 0  $\mu$  m 以下であるのが好ましく、 1 0 0  $\mu$  m 以下であるのがより好ましく、 5 0  $\mu$  m 以下であるのが更に好ましく、また、結晶組織の長さが 5 0 0 0  $\mu$  m 以下であるのが好ましく、 1 0 0 0  $\mu$  m 以下であるのがよ

り好ましく、500  $\mu$ m以下であるのが更に好ましい。これらに関して、本願出願人によって提案された技術が、特開平6-218495号、特開平7-39906号、特開平7-124609号の各公報等に記載されている。

#### 【0115】

アルミニウム板の合金成分分布は、化学的粗面化処理や電気化学的粗面化処理を行った場合、アルミニウム板の表面の合金成分の不均一な分布に起因して面質不良が発生することがあるので、表面においてあまり不均一でないことが好ましい。これらに関して、本願出願人によって提案された技術が、特開平6-48058号、特開平5-301478号、特開平7-132689号の各公報等に記載されている。

#### 【0116】

アルミニウム板の金属間化合物は、その金属間化合物のサイズや密度が、化学的粗面化処理や電気化学的粗面化処理に影響を与える場合がある。これらに関して、本願出願人によって提案された技術が、特開平7-138687号、特開平4-254545号の各公報等に記載されている。

#### 【0117】

本発明においては、上記に示されるようなアルミニウム板をその最終圧延工程において、積層圧延、転写等により凹凸を付けて用いることもできる。

#### 【0118】

本発明に用いられるアルミニウム板は、連続した帯状のシート材または板材である。即ち、アルミニウムウェブであってもよく、製品として出荷される平版印刷版原版に対応する大きさ等に裁断された枚葉状シートであってもよい。

アルミニウム板の表面のキズは平版印刷版用支持体に加工した場合に欠陥となる可能性があるため、平版印刷版用支持体とする表面処理工程の前の段階でのキズの発生は可能な限り抑制する必要がある。そのためには安定した形態で運搬時に傷付きにくい荷姿であることが好ましい。

アルミニウムウェブの場合、アルミニウムの荷姿としては、例えば、鉄製パレットにハードボードとフェルトとを敷き、製品両端に段ボールドーナツ板を当て、ポリチューブで全体を包み、コイル内径部に木製ドーナツを挿入し、コイル外

周部にフェルトを当て、帯鉄で絞め、その外周部に表示を行う。また、包装材としては、ポリエチレンフィルム、緩衝材としては、ニードルフェルト、ハードボードを用いることができる。この他にもいろいろな形態があるが、安定して、キズも付かず運送等が可能であればこの方法に限るものではない。

#### 【0119】

本発明に用いられるアルミニウム板の厚みは、0.1mm～0.6mm程度であり、0.15mm～0.4mmであるのが好ましく、0.2mm～0.3mmであるのがより好ましい。この厚みは、印刷機の大きさ、印刷版の大きさ、ユーザーの希望等により適宜変更することができる。

#### 【0120】

##### [平版印刷版原版]

本発明の平版印刷版用支持体には、以下に例示する感光層、感熱層等の画像記録層を設けて本発明の平版印刷版原版とすることができる。画像記録層は、例えば、コンベンショナルポジタイプ、コンベンショナルネガタイプ、フォトポリマータイプ、サーマルポジタイプ、サーマルネガタイプ、機上現像可能な無処理タイプが好適に挙げられる。以下、これらの好適な画像記録層について説明する。

#### 【0121】

##### <コンベンショナルポジタイプ>

コンベンショナルポジタイプの感光層に好適に用いられる感光性樹脂組成物としては、例えば、 $\alpha$ -キノンジアジド化合物と水不溶性かつアルカリ可溶性の高分子化合物（以下、「アルカリ可溶性高分子化合物」という。）とを含有する組成物が挙げられる。

$\alpha$ -キノンジアジド化合物としては、例えば、1,2-ナフトキノン-2-ジアジド-5-スルホニルクロライドとフェノール・ホルムアルデヒド樹脂またはクレゾール・ホルムアルデヒド樹脂とのエステルや、米国特許第3,635,709号明細書に記載されている1,2-ナフトキノン-2-ジアジド-5-スルホニルクロライドとピロガロール・アセトン樹脂とのエステルが挙げられる。

アルカリ可溶性高分子化合物としては、例えば、フェノール・ホルムアルデヒド樹脂、クレゾール・ホルムアルデヒド樹脂、フェノール・クレゾール・ホルム

アルデヒド共縮合樹脂、ポリヒドロキシスチレン、N-(4-ヒドロキシフェニル)メタクリルアミドの共重合体、特開平7-36184号公報に記載されているカルボキシ基含有ポリマー、特開昭51-34711号公報に記載されているようなフェノール性ヒドロキシ基を含有するアクリル系樹脂、特開平2-866号に記載されているスルホンアミド基を有するアクリル系樹脂や、ウレタン系樹脂が挙げられる。

更に、感光性樹脂組成物には、特開平7-92660号公報の[0024]～[0027]に記載されている感度調節剤、焼出剤、染料等の化合物や同公報の[0031]に記載されているような塗布性を良化するための界面活性剤を加えることが好ましい。

#### 【0122】

##### <コンベンショナルネガタイプ>

コンベンショナルネガタイプの感光層に好適に用いられる感光性樹脂組成物としては、ジアゾ樹脂とアルカリ可溶性または膨潤性の高分子化合物（以下、「結合剤」という。）とを含有する組成物が挙げられる。

ジアゾ樹脂としては、例えば、芳香族ジアゾニウム塩とホルムアルデヒド等の活性カルボニル基含有化合物との縮合物、p-ジアゾフェニルアミン類とホルムアルデヒドとの縮合物とヘキサフルオロリン酸塩またはテトラフルオロホウ酸塩との反応生成物である有機溶媒可溶性ジアゾ樹脂無機塩が挙げられる。特に、特開昭59-78340号公報に記載されている6量体以上を20モル%以上含んでいる高分子量ジアゾ化合物が好ましい。

好適な結合剤としては、例えば、アクリル酸、メタクリル酸、クロトン酸またはマレイン酸を必須成分として含む共重合体、具体的には、特開昭50-118802号公報に記載されているような2-ヒドロキシエチル（メタ）アクリレート、（メタ）アクリロニトリル、（メタ）アクリル酸等のモノマーの多元共重合体や、特開昭56-4144号公報に記載されているようなアルキルアクリレート、（メタ）アクリロニトリル、および、不飽和カルボン酸からなる多元共重合体が挙げられる。

更に、感光性樹脂組成物には、特開平7-281425号公報の[0014]

～ [0015] に記載されている焼出剤、染料、塗膜の柔軟性や耐摩耗性を付与するための可塑剤、現像促進剤等の化合物や、塗布性を良化するための界面活性剤を加えることが好ましい。

上述したコンベンショナルタイプのポジ型またはネガ型感光層の下塗層としては、特開 2000-105462 号公報に記載されている、酸基を有する構成成分とオニウム基を有する構成成分とを有する高分子化合物を含有する中間層を設けることが好ましい。

### 【0123】

#### <フォトポリマータイプ>

フォトポリマータイプの感光層に好適に用いられる光重合型感光性組成物（以下、「光重合性組成物」という。）は、付加重合可能なエチレン性不飽和結合含有化合物（以下、単に「エチレン性不飽和結合含有化合物」という。）と、光重合開始剤と、高分子結合剤とを必須成分として含有し、必要に応じて、着色剤、可塑剤、熱重合禁止剤等の種々の化合物を含有する。

光重合性組成物に含有されるエチレン性不飽和結合含有化合物は、光重合性組成物が活性光線の照射を受けた場合に、光重合開始剤の作用により付加重合し、架橋し硬化するようなエチレン性不飽和結合を有する化合物である。エチレン性不飽和結合含有化合物は、末端エチレン性不飽和結合を少なくとも 1 個、好ましくは 2 個以上有する化合物の中から任意に選択することができ、例えば、モノマー、プレポリマー（即ち、2 量体、3 量体およびオリゴマー）、これらの混合物、これらの共重合体等の化学的形態を有する。モノマーの例としては、不飽和カルボン酸（例えば、アクリル酸、メタクリル酸、イタコン酸、クロトン酸、イソクロトン酸、マレイン酸）と脂肪族多価アルコール化合物とのエステル、不飽和カルボン酸と脂肪族多価アミン化合物とのアミドが挙げられる。またウレタン系付加重合性化合物も好適である。

### 【0124】

光重合性組成物に含有される光重合開始剤としては、使用する光源の波長により、種々の光重合開始剤または 2 種以上の光重合開始剤の併用系（光開始系）を適宜選択して用いることができ、例えば、特開 2001-22079 号公報の [

0021] ~ [0023] に記載されている開始系が好ましい。

光重合性組成物に含有される高分子結合剤は、光重合性組成物の皮膜形成剤として機能するだけでなく、感光層をアルカリ現像液に溶解させる必要があるため、アルカリ水に可溶性または膨潤性である有機高分子重合体を使用される。上記高分子結合剤としては同公報の [0036] ~ [0063] に記載されている物が有用である。

光重合性組成物には、同公報の [0079] ~ [0088] に記載されている添加剤（例えば塗布性を良化するための界面活性剤）を加えることが好ましい。

また、上記感光層の上に、酸素の重合禁止作用を防止するために酸素遮断性保護層を設けることが好ましい。酸素遮断性保護層に含有される重合体としては、ポリビニルアルコールおよびその共重合体が挙げられる。

更に、上記の感光層の下層として、特開 2001-228608 号公報の [0131] ~ [0165] に記載されているような接着層または下塗層を設けるのも好ましい。

#### 【0125】

##### <サーマルポジティブ>

サーマルポジティブの感熱層は、アルカリ可溶性高分子化合物と光熱変換物質とを含有する。

アルカリ可溶性高分子化合物は、高分子中に酸性基を含有する単独重合体、これらの共重合体、およびこれらの混合物を包含し、特に、(1) フェノール性ヒドロキシ基 ( $-Ar-OH$ )、(2) スルホンアミド基 ( $-SO_2NH-R$ ) のような酸性基を有するものが、アルカリ現像液に対する溶解性の点で好ましい。とりわけ、赤外線レーザ等による露光での画像形成性に優れる点で、フェノール性ヒドロキシ基を有することが好ましい。例えば、フェノールホルムアルデヒド樹脂、m-クレゾールホルムアルデヒド樹脂、p-クレゾールホルムアルデヒド樹脂、m-/p-混合クレゾールホルムアルデヒド樹脂、フェノール/クレゾール (m-、p-およびm-/p-混合のいずれでもよい) 混合ホルムアルデヒド樹脂等のノボラック樹脂；ピロガロールアセトン樹脂が好ましく挙げられる。更に詳しくは特開 2001-305722 号公報の [0023] ~ [0042] に



記載されている高分子が好ましく用いられる。

光熱変換物質は、露光エネルギーを熱に変換して感熱層の露光部領域の相互作用解除を効率よく行うことを可能とする。記録感度の観点から、波長700～1200nmの赤外域に光吸収域がある顔料または染料が好ましい。染料としては、具体的には、アゾ染料、金属錯塩アゾ染料、ピラズロンアゾ染料、ナフトキノン染料、アントラキノン染料、フタロシアニン染料、カルボニウム染料、キノンイミン染料、メチン染料、シアニン染料、スクワリリウム色素、ピリリウム塩、金属チオレート錯体（例えば、ニッケルチオレート錯体）等が挙げられる。中でも、シアニン染料が好ましく、例えば、特開2001-305722号公報の一般式（I）で示されたシアニン染料が挙げられる。

サーマルポジタイプの感熱層に用いられる組成物には、前記コンベンショナルポジタイプで記述した物と同様の感度調節剤、焼出剤、染料等の化合物や塗布性を良化するための界面活性剤を加えることが好ましい。詳しくは特開2001-305722号公報の[0053]～[0059]に記載されている化合物が好ましい。

サーマルポジタイプの感熱層は単層であってもよいし、特開平11-218914号公報に記載されているような2層構造であってもよい。

単層の感熱層としては、例えば、国際公開第97/39894号パンフレットおよび特開平10-268512号公報に記載されている感熱層を用いることができる。また、2層構造の感熱層としては、例えば、国際公開第99/67097号パンフレットおよび欧州特許第864,420号明細書に記載されている感熱層を用いることができる。

サーマルポジタイプの感熱層と支持体との間には、下塗層を設けることが好ましい。下塗層に含有される成分としては特開2001-305722号公報の[0068]に記載されている種々の有機化合物が挙げられる。

#### 【0126】

##### <サーマルネガタイプ>

サーマルネガタイプの感熱層は、赤外線レーザ照射部が硬化して画像部を形成するネガ型の感熱層である。

このようなサーマルネガタイプの感熱層の一つとして、重合型の層（重合層）が好適に挙げられる。重合層は、（A）赤外線吸収剤と、（B）ラジカル発生剤（ラジカル重合開始剤）と、発生したラジカルにより重合反応を起こして硬化する（C）ラジカル重合性化合物と、（D）バインダーポリマーとを含有する。

重合層においては、赤外線吸収剤が吸収した赤外線を熱に変換し、この際発生した熱により、オニウム塩等のラジカル重合開始剤が分解し、ラジカルが発生する。ラジカル重合性化合物は、末端エチレン性不飽和結合を有する化合物から選ばれ、発生したラジカルにより連鎖的に重合反応が生起し、硬化する。

（A）赤外線吸収剤としては、例えば、前述したサーマルポジタイプの感熱層に含有される前記光熱変換物質が挙げられるが、特にシアニン色素の具体例としては特開 2001-133969 号公報の [0017] ～ [0019] に記載されたものが挙げられ、（B）ラジカル発生剤としては、オニウム塩が挙げられ、好適に用いられるオニウム塩の具体例としては、特開 2001-133969 号公報の [0030] ～ [0033] に記載されたものが挙げられ、（C）ラジカル重合性化合物は、末端エチレン性不飽和結合を少なくとも 1 個、好ましくは 2 個以上有する化合物から選ばれる。（D）バインダーポリマーとしては線状有機ポリマーを用いることが好ましく、水または弱アルカリ水に可溶性または膨潤性である線状有機ポリマーが選択される。特にこれらの中で、ベンジル基またはアリル基と、カルボキシ基とを側鎖に有する（メタ）アクリル樹脂が、膜強度、感度および現像性のバランスに優れており、好適である。（C）ラジカル重合性化合物および（D）バインダーポリマーに関しては同公報の [0036] ～ [0060] に詳しく記載された物が使用できる。その他の添加物としては、同公報の [0061] ～ [0068] に記載されている添加剤（例えば塗布性を良化するための界面活性剤）を加えることも好ましい。

#### 【0127】

また、重合型のほかに、サーマルネガタイプの感熱層の一つとして、酸架橋型の層（酸架橋層）が好適に挙げられる。酸架橋層は、（E）光または熱により酸を発生する化合物（以下、「酸発生剤」という。）と、（F）発生した酸により架橋する化合物（以下、「架橋剤」という。）と、酸の存在下で架橋剤と反応し

うる (G) アルカリ可溶性高分子化合物を含有する。赤外線レーザーのエネルギーを効率よく使用するため、酸架橋層には (A) 赤外線吸収剤が配合される。(E) 酸発生剤としては、光重合の光開始剤、色素類の光変色剤、マイクロレジスト等に使用されている酸発生剤等の、熱分解して酸を発生しうる化合物が挙げられる。(F) 架橋剤としては、(i) ヒドロキシメチル基またはアルコキシメチル基で置換された芳香族化合物、(ii) N-ヒドロキシメチル基、N-アルコキシメチル基またはN-アシルオキシメチル基を有する化合物、(iii) エポキシ化合物が挙げられる。(G) アルカリ可溶性高分子化合物としては、ノボラック樹脂、側鎖にヒドロキシアリール基を有するポリマー等が挙げられる。

### 【0128】

#### <無処理タイプ>

無処理タイプの感熱層は、熱可塑性微粒子ポリマー型、マイクロカプセル型、スルホン酸発生ポリマー含有型等のタイプがあり、本発明は特に印刷機上で現像する無処理タイプに好ましい。

熱可塑性微粒子ポリマー型は、(H) 疎水性熱溶融性樹脂微粒子が (J) 親水性高分子マトリックス中に分散され、露光部の熱により疎水性のポリマーが溶融し、互いに融着してポリマーによる疎水性領域、即ち、画像部を形成する。

(H) 疎水性熱溶融性樹脂微粒子 (以下、「微粒子ポリマー」という。) は、微粒子ポリマー同士が熱により溶融合体するものが好ましく、表面が親水性で、湿し水等の親水性成分に分散する、親水性表面を有する微粒子ポリマーが好ましい。微粒子ポリマーとしては、Research Disclosure No. 33303 (1992年1月)、特開平9-123387号、同9-131850号、同9-171249号、同9-171250号の各公報、欧州特許出願公開第931, 647号明細書等に記載されている熱可塑性微粒子ポリマーが好適に挙げられる。具体例としては、エチレン、スチレン、塩化ビニル、アクリル酸メチル、アクリル酸エチル、メタクリル酸メチル、メタクリル酸エチル、塩化ビニリデン、アクリロニトリル、ビニルカルバゾール等のモノマーのホモポリマーもしくはコポリマーまたはそれらの混合物が挙げられる。中でも、ポリスチレン、ポリメタクリル酸メチルを用いるのが好ましい。親水性表面を有する微粒子ポ

リマーは、微粒子を構成するポリマー自体が親水性であるもの、ポリマーの主鎖または側鎖に親水性基を導入して親水性を付与したもの等のポリマー自体が親水性であるもの；ポリビニルアルコール、ポリエチレングリコール等の親水性ポリマー、親水性オリゴマーまたは親水性低分子化合物を、微粒子ポリマー表面に吸着させて表面を親水性化したものを包含する。微粒子ポリマーとしては、熱反応性官能基を有する微粒子ポリマーがより好ましい。上記したような微粒子ポリマーは、(J) 親水性高分子マトリックス中に分散させることで、機上現像する場合には機上現像性が良好となり、更に感熱層自体の皮膜強度も向上する。

マイクロカプセル型としては、特開 2000-118160 号公報に記載されているタイプや、特開 2001-277740 号公報に記載されているような熱反応性官能基を有する化合物を内包するマイクロカプセル型が好ましく挙げられる。

#### 【0129】

スルホン酸発生ポリマー含有型に用いられるスルホン酸発生ポリマーとしては、例えば、特開平 10-282672 号公報に記載されているスルホン酸エステル基、ジスルホン基または *sec*-もしくは *tert*-スルホンアミド基を側鎖に有するポリマー等が挙げられる。

無処理タイプの感熱層に親水性樹脂を含有させることにより、機上現像性が良好となるばかりか、感熱層自体の皮膜強度も向上する。また、親水性樹脂を架橋硬化させて、現像処理不要の平版印刷版原版を得ることができる。親水性樹脂としては、例えば、ヒドロキシ基、カルボキシ基、ヒドロキシエチル基、ヒドロキシプロピル基、アミノ基、アミノエチル基、アミノプロピル基、カルボキシメチル基等の親水基を有するものや、親水性のゾルゲル変換系結着樹脂が好ましい。

親水性樹脂の具体例としては、上記した (J) 親水性高分子マトリックスとして用いられる親水性樹脂として列挙したものが挙げられる。

中でも、ゾルゲル変換系結着樹脂が好ましい。

無処理タイプの感熱層には、光熱変換物質を添加することが必要である。光熱変換物質は、波長 700 nm 以上の光を吸収する物質であればよく、前記したサーマルポジタイプに用いられる染料と同様の染料が特に好ましい。

**【0130】****<バックコート層>**

このようにして、本発明の平版印刷版用支持体上に、各種の画像記録層を設けて得られた本発明の平版印刷版原版の裏面には、必要に応じて、重ねた場合における画像記録層の傷付きを防止するために、有機高分子化合物からなるバックコート層を設けることができる。

**【0131】****<平版印刷版原版の製造方法>**

画像記録層等の各層は、通常、上記各成分を溶媒に溶かして得られる塗布液を、平版印刷版用支持体上に塗布することにより製造することができる。

ここで使用する溶媒としては、エチレンジクロライド、シクロヘキサノン、メチルエチルケトン、メタノール、エタノール、プロパノール、エチレングリコールモノメチルエーテル、1-メトキシ-2-プロパノール、2-メトキシエチルアセテート、1-メトキシ-2-プロピルアセテート、ジメトキシエタン、乳酸メチル、乳酸エチル、N，N-ジメチルアセトアミド、N，N-ジメチルホルムアミド、テトラメチルウレア、N-メチルピロリドン、ジメチルスルホキシド、スルホラン、γ-ブチルラクトン、トルエン、水等を挙げることができるが、本発明はこれらに限定されるものではない。これらの溶剤は単独でまたは混合して使用される。

溶媒中の上記成分（全固形分）の濃度は、1～50質量％であるのが好ましい。

**【0132】**

塗布する方法としては、種々の方法を用いることができるが、例えば、バーコート塗布、回転塗布、スプレー塗布、カーテン塗布、ディップ塗布、エアナイフ塗布、ブレード塗布、ロール塗布等を挙げることができる。

**【0133】****<平版印刷版の製造方法>**

本発明の平版印刷版原版は、画像記録層に応じた種々の処理方法により、平版印刷版とされる。

一般には、像露光を行う。像露光に用いられる活性光線の光源としては、例えば、水銀灯、メタルハライドランプ、キセノンランプ、ケミカルランプが挙げられる。レーザビームとしては、例えば、ヘリウム・ネオンレーザ（He-Neレーザ）、アルゴンレーザ、クリプトンレーザ、ヘリウム・カドミウムレーザ、KrFエキシマーレーザ、半導体レーザ、YAGレーザ、YAG-SHGレーザが挙げられる。

上記露光の後、画像記録層がサーマルタイプ、コンベンショナルタイプおよびフォトリソタイプいずれかである場合は、露光した後、現像液を用いて現像して平版印刷版を得るのが好ましい。本発明の平版印刷版原版に用いられる好ましい現像液は、アルカリ現像液であれば特に限定されないが、有機溶剤を実質的に含有しないアルカリ性の水溶液が好ましい。また、アルカリ金属ケイ酸塩を実質的に含有しない現像液を用いて現像することもできる。アルカリ金属ケイ酸塩を実質的に含有しない現像液を用いて現像する方法については、特開平11-109637号公報に詳細に記載されており、該公報に記載されている内容を用いることができる。また、本発明の平版印刷版原版をアルカリ金属ケイ酸塩を含有する現像液を用いて現像することもできる。

#### 【0134】

##### 【実施例】

以下に実施例を示して本発明を具体的に説明するが、本発明はこれらに限られるものではない。

##### 1. 平版印刷版用支持体の作成

(実施例1～8および比較例1～5)

＜アルミニウム板＞

第1表に示される異元素を含有する各アルミニウム板を以下に示す表面処理に供した。

#### 【0135】

【表 1】

第 1 表

アルミニウム板	Fe [質量%]	Si [質量%]	Cu [質量%]	Ti [質量%]
1	0. 3	0. 08	0. 001	0. 015
2	0. 3	0. 08	0. 015	0. 020
3	0. 28	0. 08	0. 025	0. 015

【0136】

&lt;表面処理&gt;

アルミニウム板に、以下の（a）～（k）の各種表面処理を第2表に示す組み合わせで連続的に行い、実施例1～8および比較例1～5の平版印刷版用支持体を得た。各処理および水洗の後にはニップローラで液切りを行った。

なお、第2表中、「－」は該当する表面処理を行わなかったことを表す。

【0137】

【表2】

第 2 表

	アルミニウム板	(a) 機械的粗面化 処理	(b) アルカリ エッチング 処理	(c) テスット 処理	(d) 電気化学 的粗面化 処理	(e) アルカリ エッチング 処理	(f) テスット 処理	(g) 電気化学 的粗面化 処理	(h) アルカリ エッチング 処理	(i) テスット 処理	(j) 陽極酸化 処理	(k) シケート 処理
実施例 1	2	B-1	E-1	D-1	C-2	E-4	D-2	M-2	E-7	D-2	A-1	S-1
実施例 2	1	B-1	E-1	D-1	C-1	E-5	D-2	M-2	E-7	D-2	A-1	S-1
実施例 3	2	B-1	E-1	D-1	C-2	E-3	D-2	M-2	E-7	D-2	A-1	S-1
実施例 4	1	B-1	E-1	D-1	C-1	E-6	D-2	M-2	E-7	D-2	A-1	S-1
実施例 5	2	B-1	E-1	D-1	C-2	E-2	D-2	M-2	E-7	D-2	A-1	S-1
実施例 6	2	B-1	E-1	D-1	C-2	E-6	D-2	M-2	E-7	D-2	A-1	S-1
実施例 7	2	-	E-2	D-2	M-1	E-7	D-2	-	-	-	A-1	S-1
実施例 8	3	B-1	E-1	D-1	C-3	E-3	D-3	M-3	E-7	D-2	A-1	S-1
比較例 1	2	-	E-2	D-1	C-2	E-7	D-2	-	-	-	A-1	S-1
比較例 2	2	B-1	E-1	D-1	C-2	E-4	D-2	-	-	-	A-1	S-1
比較例 3	2	B-1	E-1	D-1	C-2	E-4	D-2	M-2	E-8	D-2	A-1	S-1
比較例 4	2	B-2	E-1	D-1	C-2	E-7	D-2	M-2	E-7	D-2	A-1	S-1
比較例 5	2	-	E-2	D-2	M-1	E-6	D-2	-	-	-	A-1	S-1



## 【0 1 3 8】

以下、各表面処理（a）～（k）を説明する。

## （a）機械的粗面化処理（ブラシグレイン法）

図 1 に模式的に示したような装置を使って、研磨剤（パミス）の水懸濁液（比重  $1.1 \text{ g/cm}^3$ ）を研磨スラリー液としてアルミニウム板の表面に供給しながら、回転するローラ状ナイロンブラシにより機械的粗面化処理を行った。図 1 において、1 はアルミニウム板、2 および 4 はローラ状ブラシ（本実施例において、束植ブラシ）、3 は研磨スラリー液、5、6、7 および 8 は支持ローラである。機械的粗面化処理は、第 3 表に示す条件 B - 1 および B - 2 のいずれかでを行った。

研磨剤のメジアン径は第 3 表に示したとおりであった。ナイロンブラシの材質は 6・10 ナイロン、毛長は 50 mm、毛の直径は 0.3 mm であった。ナイロンブラシは  $\phi 400 \text{ mm}$  のステンレス製の筒に穴をあけて密になるように植毛した。回転ブラシは図 1 には 2 本しか示されていないが、実際には第 3 表に示す数でを使用した。ブラシ下部の 2 本の支持ローラ（ $\phi 200 \text{ mm}$ ）の距離は 300 mm であった。ブラシローラはブラシを回転させる駆動モータの負荷が、ブラシローラをアルミニウム板に押さえつける前の負荷に対して 10 kW プラスになるまで押さえつけた。ブラシの回転方向はアルミニウム板の移動方向と同じであった。ブラシの回転数は第 3 表に示したとおりであった。なお、第 3 表におけるブラシの回転数は、アルミニウム板の搬送方向上流側から順に、ブラシを 1 本目、2 本目、3 本目として表した。

## 【0 1 3 9】

【表 3】

第 3 表

条件	研磨剤の メジアン径 ( $\mu\text{m}$ )	ブラシの本数 (本)	ブラシの回転数 (rpm)
B-1	25	3	1 本目: 250 2、3 本目: 200
B-2	45	3	1 本目: 250 2、3 本目: 200

## 【0140】

## (b) アルカリエッチング処理

アルカリエッチング処理は、第4表に示す条件E-1～E-8のいずれかで行った。

具体的には、第4表に示すカセイソーダ濃度およびアルミニウムイオン濃度のカセイソーダ水溶液を用いスプレーにより、第4表に示すアルミニウム溶解量でエッチング処理を行った。その後、スプレーによる水洗を行った。なお、アルカリエッチング処理の温度は、70℃であった。

## 【0141】

【表 4】

第 4 表

条件	カセイソーダ 濃度 (質量%)	Al イオン 濃度 (質量%)	Al 溶解量 (g/m <sup>2</sup> )
E-1	26	5	10
E-2	26	5	5
E-3	26	5	3
E-4	26	5	1
E-5	26	5	0.5
E-6	26	5	0.3
E-7	5	0.5	0.1
E-8	5	0.5	0.5

## 【0142】

## (c) デスマット処理

デスマット処理は、第5表に示す条件D-1～D-3のいずれかで行った。

具体的には、第5表に示す種類の酸、温度および濃度の酸水溶液で、スプレーによるデスマット処理を行い、その後、スプレーによる水洗を行った。なお、条件D-1に用いた硝酸水溶液としては、硝酸水溶液中で交流を用いて電気化学的粗面化処理を行う工程の廃液を用いた。

## 【0143】

【表 5】

第 5 表

条件	酸の種類	温度 (℃)	濃度 (質量%)
D-1	硝酸	30	1
D-2	硫酸	60	25
D-3	硫酸	30	25

## 【 0 1 4 4 】

## (d) 電気化学的粗面化处理

電気化学的粗面化处理は、第 6 表に示す条件 C-1 ~ C-3 および第 7 表に示す条件 M-1 ~ M-3 のいずれかで行った。具体的には、以下のようにして行った。

## (d-1) 硝酸電解 (条件 C-1 ~ C-3)

6 0 H z の交流電圧を用いて連続的に電気化学的な粗面化处理を行った。このときの電解液は、硝酸 1 質量 % 水溶液 (アルミニウムイオンを 0.5 質量 % 含む)、液温 5 0 °C であった。交流電源波形は図 2 に示した波形であり、電流値がゼロからピークに達するまでの時間 T P が 0.8 m s e c、d u t y 比 1 : 1、台形の矩形波交流を用いて、カーボン電極を対極として電気化学的な粗面化处理を行った。補助アノードにはフェライトを用いた。電解槽は図 3 に示すものを使用した。

電流密度は電流のピーク値で 3 0 A / d m<sup>2</sup>、補助陽極には電源から流れる電流の 5 % を分流させた。硝酸電解における電気量はアルミニウム板が陽極時の電気量の総和で第 6 表に示す値とした。

その後、スプレーによる水洗を行った。

## 【 0 1 4 5 】

## 【表 6】

第 6 表

条件	電気量 (C/dm <sup>2</sup> )
C-1	1 7 5
C-2	2 2 0
C-3	2 0 0

## 【 0 1 4 6 】

## (d-2) 塩酸電解 (条件 M-1 ~ M-3)

6 0 H z の交流電圧を用いて連続的に電気化学的な粗面化处理を行った。液温

5 0℃であった。交流電源波形は図 2 に示した波形であり、電流値がゼロからピークに達するまでの時間 T P が 0 . 8 m s e c、d u t y 比 1 : 1、台形の矩形波交流を用いて、カーボン電極を対極として電気化学的な粗面化処理を行った。補助アノードにはフェライトを用いた。電解槽は図 3 に示すものを使用した。

電流密度は電流のピーク値で  $25 \text{ A/dm}^2$  であった。

塩酸電解に用いた電解液は第 7 表に示す塩酸濃度の水溶液（アルミニウムイオンを 0 . 5 質量%含む。）であり、塩酸電解における電気量はアルミニウム板が陽極時の電気量の総和で第 7 表に示す値とした。

その後、スプレーによる水洗を行った。

【0 1 4 7】

【表 7】

第 7 表

条件	塩酸濃度 (質量%)	電気量 (C/dm <sup>2</sup> )
M-1	1	400
M-2	0.5	50
M-3	0.5	65

【0 1 4 8】

(e) アルカリエッチング処理

アルカリエッチング処理は、第 4 表に示す条件 E-1 ~ E-8 のいずれかでを行った。その後、スプレーによる水洗を行った。

【0 1 4 9】

(f) デスマット処理

デスマット処理は、第 5 表に示す条件 D-1 ~ D-3 のいずれかでを行った。その後、スプレーによる水洗を行った。

【0 1 5 0】

(g) 電気化学的粗面化処理

電気化学的粗面化処理は、第 6 表に示す条件 C-1 ~ C-3 および第 7 表に示

す条件M-1～M-3のいずれかで行った。その後、スプレーによる水洗を行った。

#### 【0151】

##### (h) アルカリエッチング処理

アルカリエッチング処理は、第4表に示す条件E-1～E-8のいずれかで行った。その後、スプレーによる水洗を行った。

#### 【0152】

##### (i) デスマット処理

デスマット処理は、第5表に示す条件D-1～D-3のいずれかで行った。その後、スプレーによる水洗を行った。

#### 【0153】

##### (j) 陽極酸化処理

陽極酸化処理は、下記の条件A-1により行った。

##### <条件A-1>

図4に示す構造の直流電解による陽極酸化装置を用いて陽極酸化処理を行い、平版印刷版用支持体を得た。第一および第二電解部に供給した電解液としては、硫酸を用いた。電解液は、いずれも、硫酸濃度15質量%（アルミニウムイオンを0.5質量%含む。）、温度38℃であった。その後、スプレーによる水洗を行った。最終的な酸化皮膜量は2.5 g/m<sup>2</sup>であった。

#### 【0154】

##### (k) シリケート処理

シリケート処理は、下記の条件S-1により行った。

##### <条件S-1>

35℃の3号ケイ酸ソーダ水溶液（Na<sub>2</sub>O：SiO<sub>2</sub> = 1：3、SiO<sub>2</sub>含有量30質量%、日本化学工業社製、濃度1質量%）に10秒間浸せきさせた。その後、井水を用いたスプレーによる水洗を行った。

#### 【0155】

## 2. 平版印刷版用支持体の表面形状のファクターの算出

上記で得られた平版印刷版用支持体の表面について、以下のようにしてΔS<sup>50</sup>

、 $a\ 4\ 5\ 50(0.2-2)$ 、 $\Delta S\ 5(0.02-0.2)$  および  $a\ 4\ 5\ 5(0.02-0.2)$  を求めた。

結果を第 8 表に示す。

### 【0 1 5 6】

#### (1) 原子間力顕微鏡による表面形状の測定

$\Delta S\ 50$ 、 $a\ 4\ 5\ 50(0.2-2)$ 、 $\Delta S\ 5(0.02-0.2)$  および  $a\ 4\ 5\ 5(0.02-0.2)$  を求めるために、原子間力顕微鏡 (SPA 3 0 0 / SPI 3 8 0 0 N、セイコーインスツルメンツ社製) により表面形状を測定し、3 次元データを求めた。

平版印刷版用支持体を 1 c m 角の大きさに切り取って、ピエゾスキャナー上の水平な試料台にセットし、カンチレバーを試料表面にアプローチし、原子間力が働く領域に達したところで、XY 方向にスキャンし、その際、試料の凹凸を Z 方向のピエゾの変位でとらえた。ピエゾスキャナーは、XY 方向について 1 5 0  $\mu$  m、Z 方向について 1 0  $\mu$  m、走査可能なものを使用した。カンチレバーは共振周波数 1 2 0 ~ 4 0 0 k H z、バネ定数 1 2 ~ 9 0 N / m のもの (S I - D F 2 0、セイコーインスツルメンツ社製) を用い、DFM モード (D y n a m i c F o r c e M o d e) で測定した。また、求めた 3 次元データを最小二乗近似することにより試料のわずかな傾きを補正し基準面を求めた。

計測の際は、 $\Delta S\ 50$  および  $a\ 4\ 5\ 50(0.2-2)$  については、表面の 5 0  $\mu$  m  $\square$  を 5 1 2  $\times$  5 1 2 点測定した。XY 方向の分解能は 0 . 1  $\mu$  m、Z 方向の分解能は 0 . 1 5 n m、スキャン速度は 5 0  $\mu$  m / s e c とした。

また、 $\Delta S\ 5(0.02-0.2)$  および  $a\ 4\ 5\ 5(0.02-0.2)$  については、表面の 5  $\mu$  m  $\square$  を 5 1 2  $\times$  5 1 2 点測定した。XY 方向の分解能は 0 . 0 1  $\mu$  m、Z 方向の分解能は 0 . 1 5 n m、スキャン速度は 5  $\mu$  m / s e c とした。

### 【0 1 5 7】

#### (2) 3 次元データの補正

$\Delta S\ 50$  の算出には、上記 (1) で求められた表面の 5 0  $\mu$  m  $\square$  の測定に基づく 3 次元データをそのまま用いた。

$a\ 4\ 5\ 50(0.2-2)$  の算出には、上記 (1) で求められた表面の 5 0  $\mu$  m  $\square$  の測定に基づく 3 次元データから波長 0 . 2  $\mu$  m 以上 2  $\mu$  m 以下の成分を抽出したものをを用いた。波長 0 . 2  $\mu$  m 以上 2  $\mu$  m 以下の成分の抽出は、上記 (1) で求め

られた3次元データを高速フーリエ変換をして周波数分布を求め、ついで、波長  $0.2\ \mu\text{m}$  未満の成分および波長  $2\ \mu\text{m}$  を超える成分を除去した後、フーリエ逆変換をすることにより行った。

また、 $\Delta S5(0.02-0.2)$  および  $a455(0.02-0.2)$  の算出には、上記(1)で求められた表面の  $5\ \mu\text{m}$  四方の測定に基づく3次元データから波長  $0.02\ \mu\text{m}$  以上  $0.2\ \mu\text{m}$  以下の成分を抽出したものをを用いた。波長  $0.02\ \mu\text{m}$  以上  $0.2\ \mu\text{m}$  以下の成分の抽出は、上記(1)で求められた3次元データを高速フーリエ変換をして周波数分布を求め、ついで、波長  $0.02\ \mu\text{m}$  未満の成分および波長  $0.2\ \mu\text{m}$  を超える成分を除去した後、フーリエ逆変換をすることにより行った。

#### 【0158】

##### (3) 各ファクターの算出

###### ① $\Delta S50$

上記(1)で求められた3次元データ ( $f(x, y)$ ) を用い、隣り合う3点を抽出し、その3点で形成される微小三角形の面積の総和を求め、実面積  $S_x^{50}$  とした。表面積比  $\Delta S50$  は、得られた実面積  $S_x^{50}$  と幾何学的測定面積  $S_0^{50}$  とから、上記式(1)により求めた。

#### 【0159】

###### ② $a4550(0.2-2)$

上記(2)で補正して得られた3次元データ ( $f(x, y)$ ) を用い、各基準点と所定方向(例えば、右と下)の隣接する2点との3点で形成される微小三角形と基準面とのなす角を各基準点について算出した。微小三角形の傾斜度が45度以上の基準点の個数を、全基準点の個数(全データの個数である  $512 \times 512$  点から所定方向の隣接する2点がない点の個数を減じた個数、即ち、 $511 \times 511$  点)で除して、傾斜度45度以上の部分の面積率  $a4550(0.2-2)$  を算出した。

#### 【0160】

###### ③ $\Delta S5(0.02-0.2)$

上記(2)で補正して得られた3次元データ ( $f(x, y)$ ) を用い、隣り合



う 3 点を抽出し、その 3 点で形成される微小三角形の面積の総和を求め、実面積  $S_x^{5(0.02-0.2)}$  とした。表面積比  $\Delta S^{5(0.02-0.2)}$  は、得られた実面積  $S_x^{5(0.02-0.2)}$  と幾何学的測定面積  $S_0^5$  とから、上記式 (2) により求めた。

#### 【0161】

##### ④ $a_{45}^{5(0.02-0.2)}$

上記 (2) で補正して得られた 3 次元データ ( $f(x, y)$ ) を用い、各基準点と所定の方向 (例えば、右と下) の隣接する 2 点との 3 点で形成される微小三角形と基準面とのなす角を各基準点について算出した。微小三角形の傾斜度が 45 度以上の基準点の個数を、全基準点の個数 (全データの個数である  $512 \times 512$  点から所定の方向の隣接する 2 点がない点の個数を減じた個数、即ち、 $511 \times 511$  点) で除して、傾斜度 45 度以上の部分の面積率  $a_{45}^{5(0.02-0.2)}$  を算出した。

#### 【0162】

また、表面に存在する深さ  $4 \mu m$  以上の局所的深部の個数は、レーザ顕微鏡 (Micromap 520、(株) 菱化システム製) を用いて表面の  $400 \mu m \times 400 \mu m$  を非接触で分解能  $0.01 \mu m$  で走査して 3 次元データを求め、この 3 次元データにおいて深さ  $4 \mu m$  以上の凹部の数を数えた。測定は 1 サンプルにつき 5 箇所測定し、その平均値を求めた。

なお、レーザ顕微鏡としては、上記で用いたもののほか、例えば、(株) KEYENCE 製の超深度形状測定顕微鏡 VK5800 も同様に用いることができる。

#### 【0163】

### 3. 平版印刷版原版の作成

上記で得られた各平版印刷版用支持体に、以下のようにしてサーマルポジタイプの画像記録層 A および B のいずれかを設けて平版印刷版原版を得た。なお、画像記録層 A および B を設ける前には、後述するように下塗層を設けた。

#### 【0164】

#### <下塗層の形成>

シリケート処理後の平版印刷版用支持体上に、下記組成の下塗液を塗布し、8

0℃で15秒間乾燥し、下塗層の塗膜を形成させた。乾燥後の塗膜の被覆量は10mg/m<sup>2</sup>であった。

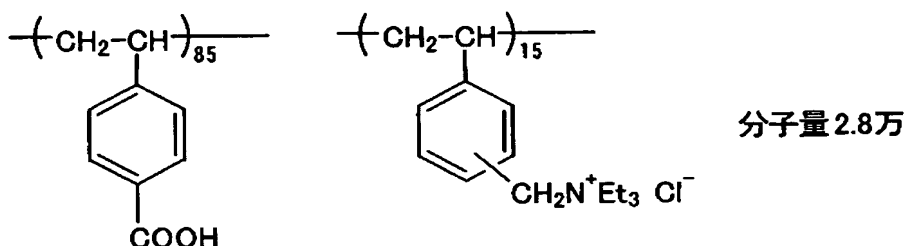
## 【0165】

## &lt;下塗液組成&gt;

- ・ 下記高分子化合物 0.2g
- ・ メタノール 100g
- ・ 水 1g

## 【0166】

## 【化1】



## 【0167】

## &lt;画像記録層Aの形成&gt;

画像記録層Aは、単層型のサーマルポジタイプの画像記録層であり、以下のようにして形成させた。

下記組成の感熱層塗布液を調製し、下塗層を設けた平版印刷版用支持体に、この感熱層塗布液を乾燥後の塗布量（感熱層塗布量）が1.7g/m<sup>2</sup>になるよう塗布し、乾燥させて感熱層（単層型のサーマルポジタイプの画像記録層）を形成させ、平版印刷版原版を得た。

## 【0168】

## &lt;感熱層塗布液組成&gt;

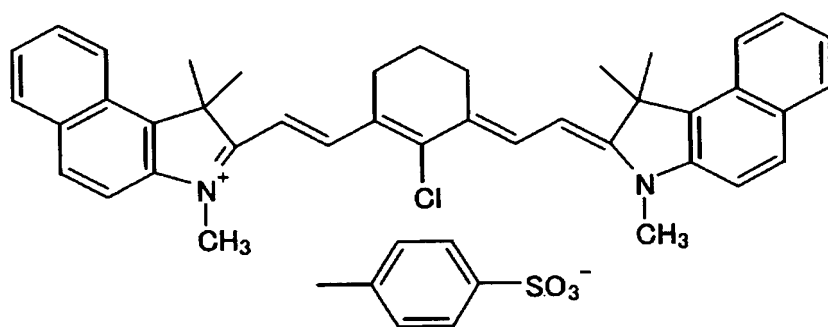
- ・ ノボラック樹脂（m-クレゾール/p-クレゾール=60/40、重量平均分子量7,000、未反応クレゾール0.5質量%含有） 1.0g
- ・ 下記構造式で表されるシアニン染料A 0.1g
- ・ テトラヒドロ無水フタル酸 0.05g

- ・ p-トルエンスルホン酸 0.002 g
- ・ エチルバイオレットの対イオンを 6-ヒドロキシー- $\beta$ -ナフタレンスルホン酸にしたもの 0.02 g
- ・ フッ素系界面活性剤 (メガファック F-177、大日本インキ化学工業社製) 0.05 g
- ・ メチルエチルケトン 12 g

【0169】

【化2】

シアニン染料 A



【0170】

## &lt;画像記録層 B の形成&gt;

画像記録層 B は、重層型のサーマルポジタイプの画像記録層であり、以下のようにして形成させた。

下記組成の第一層用塗布液を調製し、下塗層を形成させた平版印刷版用支持体に、この第一層用塗布液を乾燥後の塗布量が  $0.85 \text{ g/m}^2$  になるよう塗布し、TABAI 社製、PERFECT OVEN PH200 を用いて Wind Control を 7 に設定して、 $140^\circ\text{C}$  で 50 秒間乾燥させて第一層を形成させた。ついで、下記組成の第二層用塗布液を調製し、第一層を形成させた平版印刷版用支持体に、この第二層用塗布液を乾燥後の塗布量が  $0.15 \text{ g/m}^2$  になるよう塗布し、 $120^\circ\text{C}$  で 60 秒間乾燥させて第二層を形成させ、重層型のサーマルポジタイプの画像記録層を有する平版印刷版原版を得た。

【0171】

## &lt;第一層用塗布液組成&gt;

- ・ N- (4-アミノスルホニルフェニル) メタクリルアミド/アクリロニトリル/メタクリル酸メチル (モル比 36/34/30、重量平均分子量 50,000、酸価 2.65) 2.133 g
- ・ 上記式で表されるシアニン染料 A 0.109 g
- ・ 4, 4'-ビスヒドロキシフェニルスルホン 0.126 g
- ・ 無水テトラヒドロフタル酸 0.190 g
- ・ p-トルエンスルホン酸 0.008 g
- ・ 3-メトキシ-4-ジアゾジフェニルアミンヘキサフルオロホスフェート 0.030 g
- ・ エチルバイオレットの対イオンを 6-ヒドロキシナフタレンスルホンに変えたもの 0.10 g
- ・ フッ素系界面活性剤 (メガファック F-176、大日本インキ化学工業社製、20 質量% 溶液、塗布面状改良用) 0.035 g (溶液として)
- ・ メチルエチルケトン 25.38 g
- ・ 1-メトキシ-2-プロパノール 13.0 g
- ・  $\gamma$ -ブチロラクトン 13.2 g

## 【0172】

## &lt;第二層用塗布液組成&gt;

- ・ m, p-クレゾール-ノボラック樹脂 (m/p 比=6/4、重量平均分子量 4,500、未反応クレゾール 0.8 質量% 含有) 0.2846 g
- ・ 上記式で表されるシアニン染料 A 0.075 g
- ・ ベヘン酸アミド 0.060 g
- ・ フッ素系界面活性剤 (メガファック F-176、大日本インキ化学工業社製、20 質量% 溶液、塗布面状改良用) 0.022 g (溶液として)
- ・ フッ素系界面活性剤 (メガファック MCF-312、大日本インキ化学工業社製、30 質量% 溶液、画像形成改良用) 0.120 g (溶液として)
- ・ メチルエチルケトン 15.1 g
- ・ 1-メトキシ-2-プロパノール 7.7 g

## 【0173】

## 4. 露光および現像処理

上記で得られた各平版印刷版原版には、下記の方法で画像露光および現像処理を行い、平版印刷版を得た。

## 【0174】

平版印刷版原版を出力 500 mW、波長 830 nm ビーム径  $17\mu\text{m}$  ( $1/e^2$ ) の半導体レーザーを装備した CREO 社製 Trennd Setter 3244 を用いて主走査速度 5 m/秒、版面エネルギー量  $140\text{mJ}/\text{cm}^2$  で像様露光した。なお、後述するポツ状残膜の評価のためには、版面エネルギー量を  $20\sim 140\text{mJ}/\text{cm}^2$  まで  $20\text{mJ}/\text{cm}^2$  おきに変えて露光を行ったサンプルを準備した。

その後、非還元糖と塩基とを組み合わせた D-ソルビット/酸化カリウム  $\text{K}_2\text{O}$  よりなるカリウム塩 5.0 質量% およびオルフィン AK-02 (日信化学社製) 0.015 質量% を含有する水溶液 1 L に  $\text{C}_{12}\text{H}_{25}\text{N}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{COONa})_2$  1.0 g を添加したアルカリ現像液 (現像液 1) を用いて現像処理を行った。現像処理は、現像液 1 を満たした自動現像機 PS900NP (富士写真フイルム (株) 製) を用いて、現像温度  $25^\circ\text{C}$ 、12 秒の条件で行った。現像処理が終了した後、水洗工程を経て、ガム (GU-7 (1:1)) 等で処理して、製版が完了した平版印刷版を得た。

## 【0175】

## 5. 平版印刷版の評価

上記で得られた平版印刷版の耐刷性、クリーナ耐刷性、耐汚れ性、ベタ部の着肉性およびポツ状残膜の発生の有無を下記の方法で評価した。

## (1) 耐刷性

小森コーポレーション社製の SPRINT 印刷機で、大日本インキ化学工業社製の DIC-GEOS (N) 墨のインキを用いて印刷し、ベタ画像の濃度が薄くなり始めたと目視で認められた時点の印刷枚数により、耐刷性を評価した。

結果を第 9 表に示す。なお、耐刷性は、実施例 6 の耐刷性を 100 とした相対値で示した。

## 【 0 1 7 6 】

## (2) クリーナ耐刷性

耐刷性の評価の場合と同様の条件で印刷を行い、ベタ画像部をスポンジを用い、プレートクリーナ液（マルチクリーナ、富士写真フイルム（株）製）により、5 0 0 0 枚印刷する毎に洗浄し、ベタ画像部が薄くかすれ始めたことが目視で認められるまでの印刷枚数により、評価した。

結果を第 9 表に示す。なお、クリーナ耐刷性は、実施例 6 のクリーナ耐刷性を 1 0 0 とした相対値で示した。

## 【 0 1 7 7 】

## (3) 耐汚れ性（地汚れ）

三菱ダイヤ型 F 2 印刷機（三菱重工業社製）で、レオエコー紫のインキを用いて印刷し、1 万枚印刷した後におけるブランケットの汚れ（地汚れ）を目視で評価した。

結果を第 9 表に示す。耐汚れ性をブランケットの汚れの程度により 1 2 段階評価した。数字が大きいほど耐汚れ性に優れることを示す。評価が 7 以上であれば、耐汚れ性に優れる平版印刷版として、実用的なレベルにある。

## 【 0 1 7 8 】

## (4) ベタ部の着肉性

三菱ダイヤ型 F 2 印刷機（三菱重工業社製）で、D I C - G E O S ( s ) 紅のインキを用いて印刷し、ベタ部において画像の欠損、即ち、インキの着肉不良が発生した枚数により、ベタ部の着肉性を評価した。なお、印刷用紙としては、塗工再生紙（O K コート、王子製紙社製）を用いた。

結果を第 9 表に示す。ベタ部のインキの着肉不良が発生した枚数により 1 2 段階評価した。数字が大きいほどベタ部の着肉性に優れることを示す。評価が 7 以上であれば、耐汚れ性に優れる平版印刷版として、実用的なレベルにある。

## 【 0 1 7 9 】

## (5) ポツ状残膜の発生の有無

各版面エネルギー量で露光したサンプルの現像後の非画像部を光学顕微鏡で倍率 1 0 0 倍で観察し、1 mm 四方の面積におけるポツ状残膜の有無を調べた。ポ

ツ状残膜が観察されないサンプルの版面エネルギー量の最小値により、ポツ状残膜を評価した。

結果を第9表に示す。版面エネルギー量の最小値が小さかったものから大きかったものまでを順に、◎、○、○△、×として表した。

#### 【0180】

第8表および第9表から明らかなように、原子間力顕微鏡を用いて、表面の $50\mu\text{m}\square$ を $512\times 512$ 点測定して得られる3次元データから求められる表面積比 $\Delta S^{50}$ および急峻度 $a_{4550}(0.2-2)$ がそれぞれ特定の条件を満たす本発明の平版印刷版用支持体（実施例1～8）を用いた本発明の平版印刷版原版は、平版印刷版としたときの耐刷性および耐汚れ性に優れ、かつ、ベタ部の着肉不良が発生しにくい。

また、原子間力顕微鏡を用いて、表面の $5\mu\text{m}\square$ を $512\times 512$ 点測定して得られる3次元データから求められる表面積比 $\Delta S^5(0.02-0.2)$ および急峻度 $a_{455}(0.02-0.2)$ それぞれ特定の条件を満たす本発明の平版印刷版用支持体（実施例1～8）を用いた本発明の平版印刷版原版は、クリーナ耐刷性に優れる。

更に、表面に存在する深さ $4\mu\text{m}$ 以上の局所的深部の個数が、 $400\mu\text{m}\times 400\mu\text{m}$ あたり6個以下である本発明の平版印刷版用支持体（実施例1～8）を用いた本発明の平版印刷版原版は、ポツ状残膜が発生しにくい。

#### 【0181】

【表 8】

第 8 表

	$\Delta S^{50}$	$a45^{50} (0, 2-2)$	$\Delta S^5 (0, 02-0, 2)$	$a45^5 (0, 02-0, 2)$	局所的深部の個数 (個/400 $\mu$ m $\square$ )
実施例 1	45	25	33	26	0.8
実施例 2	39	21	43	30	0.2
実施例 3	38	10	41	27	0.6
実施例 4	46	31	42	31	1.2
実施例 5	30	13	37	29	1.0
実施例 6	55	35	57	40	3.8
実施例 7	34	6	30	10	5.5
実施例 8	58	28	50	30	0.2
比較例 1	45	41	45	31	0.0
比較例 2	25	12	12	7	1.8
比較例 3	29	33	28	19	1.9
比較例 4	50	42	62	45	7.8
比較例 5	25	9	20	11	3.5



【0182】

【表9】

第9表

支持体	画像 記録層	耐刷性	クリーナー 耐刷性	耐汚れ性	ベタ部の 着肉性	ポツ状残膜の 発生の有無
実施例1	A	110	110	11	11	○
実施例2	A	100	130	10	10	○
実施例3	A	100	100	12	12	○
実施例4	A	100	130	9	9	○
実施例5	A	95	95	12	12	○
実施例6	A	100	100	9	9	○△
実施例7	A	90	90	12	12	○
実施例8	A	120	120	12	11	○
比較例1	A	100	130	5	5	○
比較例2	A	50	30	12	9	○△
比較例3	A	100	70	9	9	○△
比較例4	A	110	130	4	3	×
比較例5	A	75	40	12	12	○△
実施例1	B	115	120	11	11	○△
実施例8	B	128	130	12	11	◎
比較例1	B	105	130	5	5	○

## 【0183】

## 【発明の効果】

以上に説明したように、表面形状に特徴を有する本発明の平版印刷版用支持体を用いれば、従来トレードオフの関係から脱しえなかった耐汚れ性と耐刷性のバランスを高い水準で維持することができ、かつ、塗工再生紙を用いた場合のベタ部におけるインキの着肉不良の発生を抑制することができる。

## 【図面の簡単な説明】

【図1】 本発明の平版印刷版用支持体の作成における機械粗面化処理に用いられるブラシグレイニングの工程の概念を示す側面図である。

【図2】 本発明の平版印刷版用支持体の作成における電気化学的粗面化処理に用いられる交番波形電流波形図の一例を示すグラフである。

【図3】 本発明の平版印刷版用支持体の作成における交流を用いた電気化学的粗面化処理におけるラジアル型セルの一例を示す側面図である。

【図4】 本発明の平版印刷版用支持体の作成における陽極酸化処理に用いられる陽極酸化処理装置の概略図である。

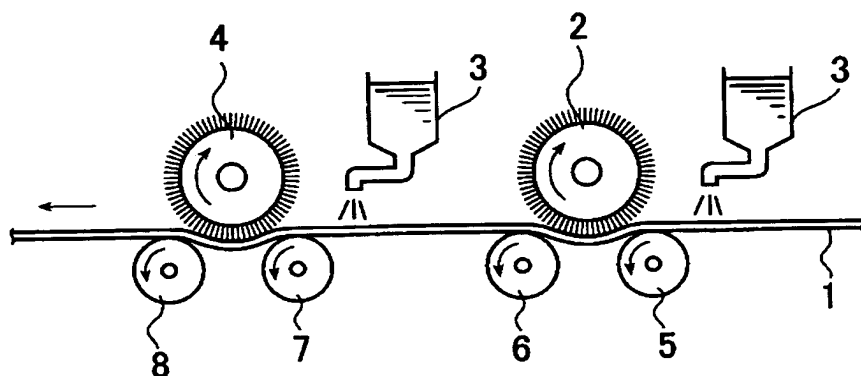
## 【符号の説明】

- 1 アルミニウム板
- 2、4 ローラ状ブラシ
- 3 研磨スラリー液
- 5、6、7、8 支持ローラ
- 11 アルミニウム板
- 12 ラジアルドラムローラ
- 13 a、13 b 主極
- 14 電解処理液
- 15 電解液供給口
- 16 スリット
- 17 電解液通路
- 18 補助陽極
- 19 a、19 b サイリスタ

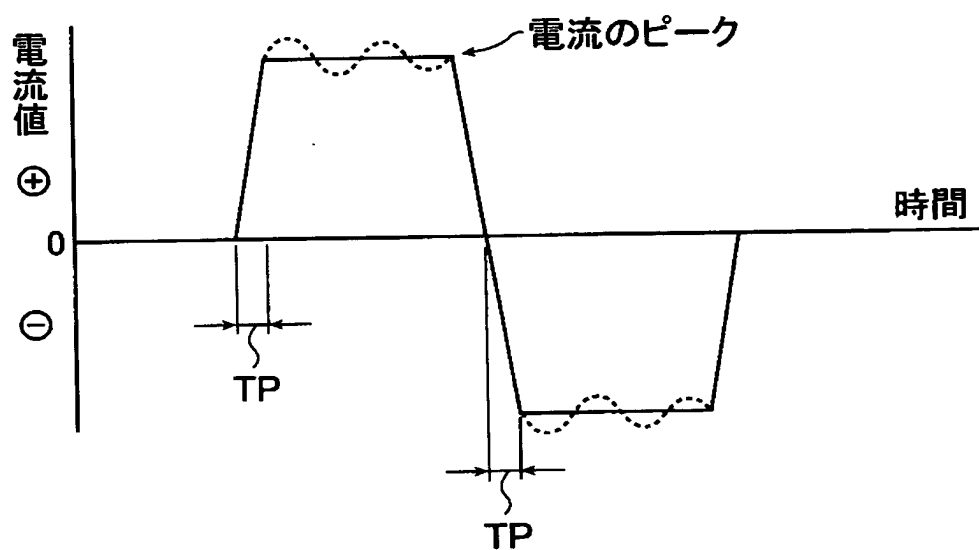
2 0 交流電源  
 4 0 主電解槽  
 5 0 補助陽極槽  
 4 1 0 陽極酸化処理装置  
 4 1 2 給電槽  
 4 1 4 電解処理槽  
 4 1 6 アルミニウム板  
 4 1 8、4 2 6 電解液  
 4 2 0 給電電極  
 4 2 2、4 2 8 ローラ  
 4 2 4 ニップローラ  
 4 3 0 電解電極  
 4 3 2 槽壁  
 4 3 4 直流電源

【書類名】 図面

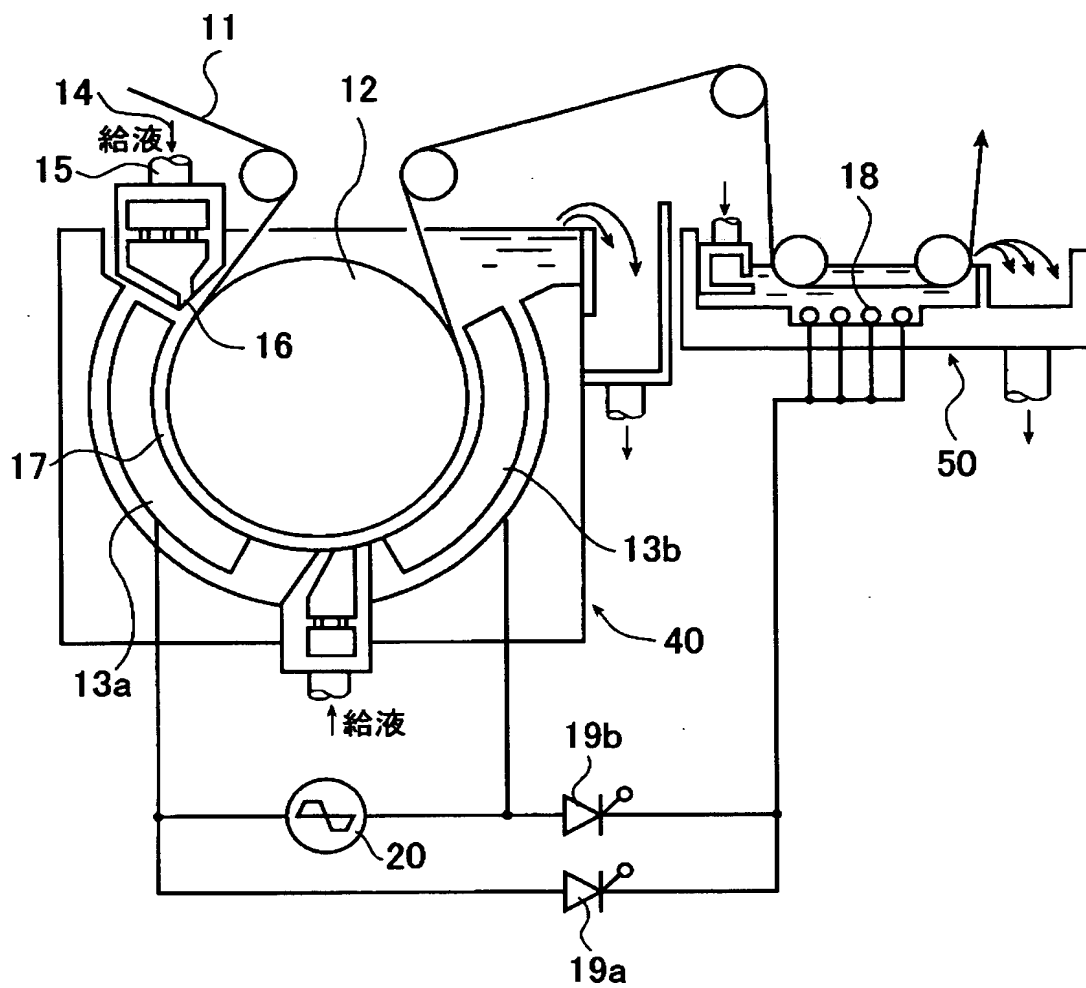
【図 1】



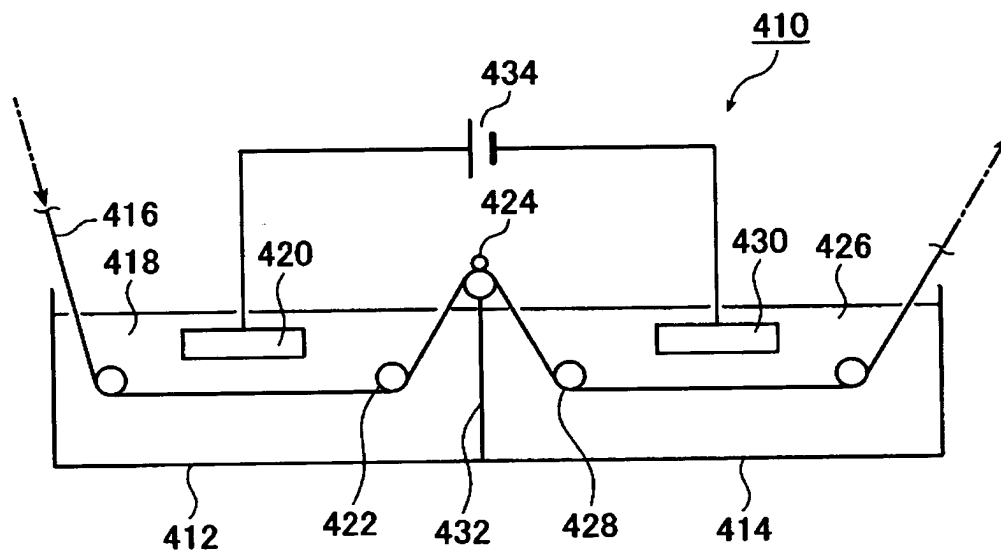
【図 2】



【図 3】



【図 4】



【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 平版印刷版としたときに、耐刷性および耐汚れ性が優れたものとなり、かつ、塗工再生紙を用いた場合のベタ部の着肉不良が発生しにくい平版印刷版原版に用いられる平版印刷版用支持体の提供。

【解決手段】 原子間力顕微鏡を用いて、表面の  $50\ \mu\text{m}$  を  $512 \times 512$  点測定して得られる 3 次元データから近似三点法により求められる実面積  $S_x^{50}$  と、幾何学的測定面積  $S_0^{50}$  とから、下記式 (1) により求められる表面積比  $\Delta S^{50}$  が  $30 \sim 60\%$  であり、かつ、前記 3 次元データから波長  $0.2\ \mu\text{m}$  以上  $2\ \mu\text{m}$  以下の成分を抽出して得られるデータにおける傾斜度  $45^\circ$  以上の部分の面積率である急峻度  $a_{45^{50}}(0.2-2)$  が  $5 \sim 40\%$  である平版印刷版用支持体。

$$\Delta S^{50} = (S_x^{50} - S_0^{50}) / S_0^{50} \times 100 (\%) \quad (1)$$

【選択図】 なし

## 認定・付加情報

特許出願の番号	特願 2003-167890
受付番号	50300984859
書類名	特許願
担当官	第二担当上席 0091
作成日	平成 15 年 6 月 17 日

## &lt; 認定情報・付加情報 &gt;

## 【特許出願人】

【識別番号】	000005201
【住所又は居所】	神奈川県南足柄市中沼 2 1 0 番地
【氏名又は名称】	富士写真フイルム株式会社

## 【代理人】

申請人

【識別番号】	100080159
【住所又は居所】	東京都千代田区岩本町 2 丁目 1 2 番 5 号 早川ト ナカイビル 3 階 いおん特許事務所
【氏名又は名称】	渡辺 望稔

## 【選任した代理人】

【識別番号】	100090217
【住所又は居所】	東京都千代田区岩本町 2 丁目 1 2 番 5 号 早川ト ナカイビル 3 階 いおん特許事務所
【氏名又は名称】	三和 晴子

## 【選任した代理人】

【識別番号】	100112645
【住所又は居所】	東京都千代田区岩本町 2 丁目 1 2 番 5 号 早川ト ナカイビル 3 階 いおん特許事務所
【氏名又は名称】	福島 弘薫

次頁無



特願 2 0 0 3 - 1 6 7 8 9 0

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号

[ 0 0 0 0 0 5 2 0 1 ]

1 . 変更年月日

1 9 9 0 年 8 月 1 4 日

[変更理由]

新規登録

住 所

神奈川県南足柄市中沼 2 1 0 番地

氏 名

富士写真フイルム株式会社